

# Photothermische Strukturierung binärer Polymermischungen

Von der Universität Bayreuth  
genehmigte Abhandlung  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

von  
Albert Josef Voit  
geboren am 02.11.1976  
in Mallersdorf-Pfaffenberg

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Rößler

Tag der Einreichung: 02. April 2007  
Tag des Kolloquiums: 12. Juli 2007



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Einleitung . . . . .	5
2.2	Transportkoeffizienten in mehrkomponentigen Systemen . . . . .	5
2.2.1	Wärmeleitungsgleichung . . . . .	5
2.2.2	Navier-Stokes-Gleichung . . . . .	6
2.2.3	Diffusionsgleichung . . . . .	6
2.3	Flory-Huggins-Theorie . . . . .	9
2.4	Random Phase Approximation . . . . .	13
2.5	Ising-Modell und Renormierungsgruppentheorie . . . . .	15
2.6	Das freie Energiefunktional nach deGennes, Flory und Huggins .	16
2.7	Cahn-Hilliard-Gleichung . . . . .	17
2.7.1	Dynamik der Spinodalen Entmischung . . . . .	19
2.7.2	Spinodale Entmischung in Gegenwart eines periodischen Temperaturgradienten . . . . .	20
2.7.3	Keimbildung und Wachstum . . . . .	21
2.8	Transportkoeffizienten in der Nähe von Phasengrenzen . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Probencharakterisierung</b>	<b>27</b>
3.1	Polydimethylsiloxan und Polyethylmethyilsiloxan . . . . .	27
3.2	Bestimmung der Entmischungstemperatur . . . . .	28
3.3	Entmischung . . . . .	30
3.3.1	Spinodale Entmischung von PDMS/PEMS . . . . .	32
3.3.2	Bestimmung der charakteristischen Längenskala . . . . .	34
<b>4</b>	<b>Aufbau und Kontrastverfahren</b>	<b>37</b>
4.1	Übersicht . . . . .	37
4.2	Transiente holographische Gitter . . . . .	37
4.3	Mikroskop und Scan-Aufbau . . . . .	40
4.4	Kontrastverfahren . . . . .	41
4.4.1	Bildentstehung im Mikroskop nach Abbe . . . . .	42
4.4.2	Phasenkontrast . . . . .	43
4.4.3	Becke-Linien . . . . .	45

<b>5</b>	<b>Interpretation der einzelnen Onsagerkoeffizienten</b>	<b>49</b>
5.1	Die Transportkoeffizienten in Experiment und Theorie . . . . .	49
5.1.1	Explizite Berechnung der Ableitungen $(\partial\mu/\partial T)$ und $(\partial\mu/\partial c)$	53
5.2	Literaturdaten für PDMS/PEMS . . . . .	55
5.3	Konzentrations- und molmassenabhängige Messungen . . . . .	55
5.3.1	Variation der PEMS-Molmasse . . . . .	58
5.3.2	Variation der PDMS-Molmasse . . . . .	58
5.3.3	Vergleich von $D$ und $S(0)$ mit Literatur . . . . .	58
5.3.4	Variation der Konzentration . . . . .	62
5.4	Onsagerkoeffizienten . . . . .	62
5.4.1	Diffusionskoeffizient und $\tilde{\alpha}$ . . . . .	62
5.4.2	Thermodiffusionskoeffizient und $\tilde{\beta}$ . . . . .	65
5.5	Zusammenfassung . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Bestimmung der Transportkoeffizienten im gesamten Einphasengebiet</b>	<b>69</b>
6.1	Einleitung . . . . .	69
6.2	Probenauswahl und Messmethode . . . . .	69
6.3	Ergebnisse . . . . .	69
6.4	Parametrisierung der Transportkoeffizienten . . . . .	73
6.4.1	Vorbemerkungen zur Parametrisierung . . . . .	73
6.4.2	Thermodiffusionskoeffizient . . . . .	73
6.4.3	Diffusionskoeffizient . . . . .	74
6.4.4	Soret-Koeffizient . . . . .	77
6.5	Übertragbarkeit der Parametrisierung auf andere Molmassen . .	77
6.6	Zusammenfassung . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Strukturierung im Einphasengebiet</b>	<b>81</b>
7.1	Einleitung . . . . .	81
7.2	Erste Experimente zur Strukturierung . . . . .	81
7.3	Beliebige Strukturierung und detaillierte Analyse . . . . .	84
7.3.1	Möglichkeiten . . . . .	84
7.3.2	Temperatur- und Leistungsabhängigkeit . . . . .	85
7.4	Simulationen . . . . .	90
7.4.1	Definition des Problems . . . . .	90
7.4.2	Zweidimensionales Modell . . . . .	91
7.4.3	Materialparameter . . . . .	92
7.4.4	Ergebnisse der Simulation . . . . .	93
7.5	Diskussion und Anwendungsmöglichkeiten . . . . .	98

---

<b>8 Nicht-kritische Polymermischungen</b>	<b>101</b>
8.1 Motivation . . . . .	101
8.2 Erzwungene Entmischung durch lokales Heizen . . . . .	102
8.3 Zusammenfassung . . . . .	108
<b>9 Strukturierung im Zweiphasengebiet</b>	<b>111</b>
9.1 Motivation . . . . .	111
9.2 Manipulation durch Laserspot . . . . .	113
9.3 Schreiben einer Linie . . . . .	117
9.4 Schreiben periodischer Muster . . . . .	118
9.5 Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	123
<b>10 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>125</b>
<b>11 Summary</b>	<b>129</b>
<b>12 Danksagung</b>	<b>149</b>



# 1 Einleitung

Vor mehr als 150 Jahren publizierte der Mediziner Carl Ludwig 1856, neben seinem zweiten Lehrbuch über Physiologie, eine Arbeit mit dem Titel: „Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen“ [94]. In dieser kurzen, nur eine Seite langen Arbeit beschreibt er „Hydrodiffusion“ einer Salzlösung unter dem Einfluss einer Temperaturdifferenz. Diese Veröffentlichung ist die erste, die Thermodiffusion beschreibt. Unter Thermodiffusion versteht man heute allgemein einen Massenfluss in einem mehrkomponentigen System aufgrund eines Temperaturgradienten. Vermutlich ohne die Arbeiten von Carl Ludwig zu kennen, führte der Physiker und Mathematiker Charles Soret 1879, also gute 20 Jahre später, erste systematische Experimente zur Thermodiffusion durch [134]. Zu Ehren dieser beiden Forscher des 19. Jahrhunderts ist es heute üblich Thermodiffusion auch als Ludwig-Soret-Effekt oder kürzer als Soret-Effekt zu bezeichnen. Wie stark dieser Effekt in einem gegebenen System ist, wird durch den Soret-Koeffizient beschrieben. Dieser ist ein Maß dafür, wie groß die von einem Temperaturgradienten verursachte Konzentrationsverschiebung im stationären Zustand ist.

In Flüssigkeiten ist von mikroskopischer Seite sehr wenig über Thermodiffusion bekannt. Debuschewitz, Wittko und Köhler [27, 152, 153] untersuchten den Isotopeneffekt in verschiedenen binären Mischungen. Sie erhalten dadurch Aufschluss über die Abhängigkeit des Soret-Koeffizienten von der Masse und dem Trägheitsmoment der Teilchen. Trotz des mangelnden mikroskopischen Verständnisses wurde Thermodiffusion bereits zur Trennung von Schwefelverbindungen ausgenutzt [99]. Kürzlich wurde eine Anwendung zur Anreicherung von DNS mittels optothermischer Fallen vorgeschlagen [34]. In dieser Arbeit wird eine weitere Anwendungsmöglichkeit der Thermodiffusion vorgestellt, dazu aber später mehr.

In Gasen existieren bereits seit Anfang des 20. Jahrhunderts kinetische Gastheorien von Enskog [42] und Chapman [20] zur Thermodiffusion. Schon 1938 wurde von Clusius und Dickel eine Anwendung der Thermodiffusion in Gasen zur Isotopentrennung vorgestellt [23].

Ebenfalls ist bis heute ungeklärt, wie sich vor 500 Millionen Jahren Leben entwickeln konnte. Die Grundvoraussetzung zur Entstehung von primitiven Leben ist eine hohe Konzentration geeigneter Reaktionspartner. Bisherige Modelle scheiterten an der Erklärung, wie sich in der Ursuppe genügend Reaktionspartner anhäufen konnten. Braun und Libchaber erhitzen 2002 eine mit Wasser

und DNS gefüllte Kammer inhomogen [12]. Durch ein Zusammenspiel von Konvektion und Thermodiffusion hatte sich innerhalb weniger Minuten die DNS-Konzentration am Kammerboden um einen Faktor 1000 erhöht. Die Autoren schlagen vor, dass in heißen porösen Steinen, die sich in kaltem Wasser befinden, Leben entstanden sein könnte, und Thermodiffusion hierbei den entscheidenden Beitrag lieferte.

Der wohl gesellschaftlich und politisch interessanteste Aspekt von Thermodiffusion betrifft Erdöllagerstätten. Bei der Entstehung von Ölreservoirs sind neben petrophysikalischen Parametern (z.B. Porengröße des Muttergesteins) vor allem Gravitation, Druck- und Temperaturgradienten mitentscheidend für die räumliche Zusammensetzung des Reservoirs. Heute ist notwendig immer tiefer liegende Lagerstätten anzubohren. Bei einer Tiefe von ca. 4000 m sind Temperatur und Druck in einem Bereich bei dem Phasenseparation des Öls auftritt [52, 119]. Neueste Ergebnisse zeigen, dass das Phasenverhalten eine entscheidende Rolle für die Fördervoraussage und damit der Wirtschaftlichkeit spielt [119]. Aufgrund mangelnder Kenntnis der Thermodiffusionskoeffizienten eines komplexen mehrkomponentigen Fluids wie Erdöl lässt sich der genaue Ort von Flüssig- und Gasphase, sowie die Verteilung der einzelnen Ölsorten nur ungenau bestimmen.

Die ersten quantitativen Messungen von Thermodiffusion in Gegenwart einer Phasengrenze wurde 1975 erstmals von Giglio und Vendramini durchgeführt [53]. Sie benutzten die Methode der Strahlablenkung, um das Skalenverhalten des Soret-Koeffizienten einer niedermolekularen Mischung aus Anilin und Cyclohexan zu studieren. Sie fanden eine Divergenz des Soret-Koeffizienten bei Annäherung an die Phasengrenze, welche von Wiegand [79] im Jahr 2002 für das gleiche niedermolekulare System mit der Methode transients holographischer Gitter bestätigt werden konnte. Enge und Köhler untersuchten 2004 erstmals Thermodiffusion in einer Polymermischung mit unterer Mischungslücke und kritischer Zusammensetzung [41]. Bei Annäherung an die kritische Temperatur fanden sie ebenfalls eine Divergenz des Soret-Koeffizienten nahe der Phasengrenze. Die Autoren berichten von Soret-Koeffizienten von bis zu  $S_T = 20 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ . Bei einer Temperaturdifferenz von nur 0.1 K bedeutet ein Soret-Koeffizient von  $S_T = 10 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  bei einer symmetrischen binären Mischung eine Konzentrationsänderung von 50 %. Zum Vergleich, in niedermolekularen Systemen ist der Soret-Koeffizient um bis zu vier Größenordnung kleiner und somit für technische Fragestellungen meist zu vernachlässigen [116, 151, 153].

Die Fragestellung mit der sich die vorliegende Arbeit beschäftigt ist, wie sich Diffusions-, Thermodiffusions-, und Soret-Koeffizienten in einer Polymermischung verhalten, und wie sich Thermodiffusion zur Strukturierung benutzen lässt.

Im ersten Kapitel wird die Theorie der Thermodiffusion, zusammen mit den



wichtigsten Theorien zu Polymermischungen und deren Entmischungsverhalten zusammengefasst. Daran schließt sich eine ausführliche Probencharakterisierung der Polymere Polydimethylsiloxan und Polyethylmethyilsiloxan und deren Eignung zur Untersuchung von Thermodiffusion und Entmischungsdynamik an. Eine Übersicht über die verwendeten experimentellen Methoden findet sich in Kapitel 4. Ebenfalls wird in diesem Kapitel ausführlich das aufgebaute Laserscan-Phasenkontrastmikroskop zusammen mit der Problematik der Visualisierung von Phasenobjekten erklärt.

In Kapitel 5 werden Messungen der Transportkoeffizienten an verschiedenen Molmassen und Zusammensetzungen von Polydimethylsiloxan und Polyethylmethyilsiloxan erläutert, um einen tieferen Einblick in die theoretische Modellierung des Thermodiffusionskoeffizienten zu erhalten.

Der entwickelte Scan-Aufbau erlaubt verschiedene Aspekte von Thermodiffusion in Polymermischungen anschaulich zu studieren. Zum einen wird der Einfluss von Thermodiffusion auf Gleichgewichtsphasendiagramme in Kapitel 8 untersucht. Zum anderen wird ausführlich eine neue Methode zur Strukturierung von Polymermischungen im Einphasengebiet (Kapitel 7) und Zweiphasengebiet (Kapitel 9) vorgestellt und diskutiert. Ergänzend zu den Experimenten wird von numerischen Simulationen, welche von A. Krekhov durchgeführt wurden, berichtet. Diese Simulationen konnten durchgeführt werden, da im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Transportkoeffizienten im gesamten Einphasengebiet mit Hilfe transients holographischer Gitter gemessen und anschließend parametrisiert wurden (Kapitel 6). Durch die gewonnenen Erkenntnisse aus Experiment und Simulation, werden verschiedene Anwendungen der thermisch erzeugten Strukturen als Phasenplatten, Wellenleiter oder zum Studium der Dynamik von Grenzflächen diskutiert.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die wesentlichen theoretischen Bausteine zu Polymermischungen und Thermodiffusion vorgestellt. Zunächst werden die Theorie der Thermodiffusion und die Arbeitsgleichungen zur Simulation von Thermodiffusion erläutert. Anschließend werden Polymermischungen im Licht der Flory-Huggins-Theorie diskutiert. Die wesentlichen Gleichungen der Random-Phase-Approximation und der Cahn-Hilliard-Theorie werden, zusammen mit den Grenzen dieser Mean-Field-Modelle, aufgezeigt. Die theoretischen Vorhersagen zur Dynamik der spinodalen Entmischung sowie zur Keimbildung und Wachstum werden im Anschluss vorgestellt. Zum Abschluss wird zusammenfassend das Verhalten der Transportkoeffizienten bei Annäherung an den Phasenübergang diskutiert.

### 2.2 Transportkoeffizienten in mehrkomponentigen Systemen

#### 2.2.1 Wärmeleitungsgleichung

Die zeitliche Entwicklung der Temperatur  $T$ , bei Vorhandensein von Temperaturdifferenzen, wird allgemein durch die Wärmeleitungsgleichung [82],

$$\begin{aligned} c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \dot{Q} + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) , \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\dot{Q}}{c_p \rho} + \nabla \cdot (D_{th} \nabla T) , \end{aligned} \quad (2.1)$$

beschrieben.  $c_p$  ist die spezifische Wärmekapazität,  $\rho$  die Dichte,  $\dot{Q}$  der Quellterm und  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit. In dieser Darstellung der Wärmeleitungsgleichung ist der Duffour-Effekt, welcher einen Wärmefluss aufgrund von Konzentrationsunterschieden beschreibt, vernachlässigt. Falls  $\rho c_p$  räumlich konstant ist, können die Größen  $c_p$ ,  $\rho$  und  $\lambda$  zur thermischen Diffusivität,

$$D_{th} = \frac{\lambda}{\rho c_p} , \quad (2.2)$$

zusammengefasst werden. Betrachtet man den Fall eines Laserstrahls, der die Probe erhitzt, so ist der Quellterm  $\dot{Q} \sim \alpha I$ ,  $\alpha$  ist der optische Absorptionskoeffizient der Probe und  $I = I(\mathbf{r})$  das Intensitätsprofil des Lasers.

### 2.2.2 Navier-Stokes-Gleichung

Bei lokalem Heizen, wie z.B. durch einen fokussierten Laserstrahl, kann Konvektion nicht immer ausgeschlossen werden; in diesem Fall muss die Navier-Stokes Gleichung mit der Konvektionsgeschwindigkeit  $\mathbf{v}$  berücksichtigt werden. In der Boussinesq-Näherung, bei welcher die Temperaturabhängigkeit der Dichte vernachlässigt wird, wenn sie nicht mit der Gravitationsbeschleunigung multipliziert wird, lautet die Navier-Stokes-Gleichung:

$$\rho_0[\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}] = -\nabla p + \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v} - \rho g \mathbf{e}_z \quad (2.3)$$

Mit Viskosität  $\eta$ , Druck  $p$  und Schwerebeschleunigung  $g$ ; außerdem gilt die Inkompressibilitätsbedingung  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ . Bei einer Mischung hängt die Dichte  $\rho$  in Gl. (2.3) von Temperatur und Zusammensetzung ab,

$$\rho = \rho_0[1 - \beta_T(T - T_0) + \beta_c(c - c_0)] . \quad (2.4)$$

$\rho_0$  ist die mittlere Dichte und  $T_0$  die Umgebungstemperatur,  $\beta_T = -(1/\rho)\partial\rho/\partial T$  der thermische Ausdehnungskoeffizient und  $\beta_c = (1/\rho)\partial\rho/\partial c$  der solutale Ausdehnungskoeffizient. Im Falle von Konvektion erweitert sich die Wärmeleitungsgleichung zu:

$$\partial_t T + (\mathbf{v} \cdot \nabla) T = \nabla \cdot [D_{th} \nabla T] + \frac{\dot{Q}}{\rho c_p} \quad (2.5)$$

### 2.2.3 Diffusionsgleichung

Der Soret-Effekt, auch Thermodiffusion genannt, beschreibt die Kopplung zwischen der Konzentration, d.h. der lokalen Zusammensetzung, und einem dem System aufgeprägten Temperaturgradienten. Im Folgenden soll eine Brücke zwischen der theoretischen Beschreibung durch Wärmeflüsse, Massenflüsse, chemische Potentiale und Onsagerkoeffizienten hin zu messbaren Größen wie Diffusionskoeffizienten und Thermodiffusionskoeffizienten geschlagen werden.

In einem zweikomponentigen (binären) System ist der Diffusionsstrom  $J_d$  und der Wärmefluss  $J_q$  mit den Zeitableitungen der Konzentration  $c$  (Massenbruch) wie folgt verknüpft [82, 97]:

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_d , \quad (2.6)$$

Das chemische Potential

$$\mu = \frac{\mu_A}{N_A m_A} - \frac{\mu_B}{N_B m_B} \quad (2.7)$$

ergibt sich aus der Differenz der chemischen Potentiale pro Polymer  $\mu_A$  und  $\mu_B$ , bezogen auf ihre Masse.  $N_A$  ( $N_B$ ) ist der Polymerisationsgrad des Polymeres  $A$  ( $B$ ) und  $m_A$  ( $m_B$ ) ist die Masse eines Monomers der Polymersorte  $A$  ( $B$ ). Die Einheit des chemischen Potentials nach dieser Definition ist somit [J/kg]. Die linearen Beziehungen, welche die Flüsse  $\mathbf{J}_d$  und  $\mathbf{J}_q$  mit den Gradienten der Temperatur  $T$  und des chemischen Potentials  $\mu$  verknüpfen, definieren die Transportkoeffizienten  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\beta}$ ,  $\tilde{\gamma}$  und  $\tilde{\delta}$ :

$$\mathbf{J}_d = -\tilde{\alpha} \nabla \mu - \tilde{\beta} \nabla T \quad (2.8)$$

$$\mathbf{J}_q - \mu \mathbf{J}_d = -\tilde{\delta} \nabla \mu - \tilde{\gamma} \nabla T \quad (2.9)$$

Das chemische Potential hängt im Allgemeinen von Konzentration  $c$ , Temperatur  $T$  und Druck  $p$  ab. Für den Gradienten  $\nabla \mu$  kann man schreiben:

$$\nabla \mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p} \nabla c + \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c,p} \nabla T + \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{c,T} \nabla p \quad (2.10)$$

Desweiteren gilt die Onsagerrelation  $\tilde{\delta} = T \tilde{\beta}$ . Setzt man die Ausdrücke der Gleichungen (2.8) und (2.10) in Gleichung (2.6) ein, so erhält man, bei Vernachlässigung von Barodiffusion ( $\nabla p = 0$ ), die erweiterte Diffusionsgleichung [57]

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla [D \nabla c + c(1-c) D_T \nabla T]} \quad (2.11)$$

mit den messbaren Größen Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{\tilde{\alpha}}{\rho} \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p} \quad (2.12)$$

und Thermodiffusionskoeffizient

$$D_T = \frac{1}{c(1-c)\rho} \left[ \tilde{\alpha} \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{c,p} + \tilde{\beta} \right]. \quad (2.13)$$

In Ref. [2] wird explizit darauf hingewiesen, dass  $(\partial \mu / \partial T)$  von der Wahl des Entropienullpunkts abhängt, und somit nicht eindeutig bestimmt ist. Die Summe  $(\tilde{\alpha} (\frac{\partial \mu}{\partial T})_{c,p} + \tilde{\beta})$  ist jedoch eindeutig, und somit der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  wohl definiert. In Kapitel 5 wird dieser Punkt näher erläutert, und

Messungen zur Aufklärung der Beiträge der Onsagerkoeffizienten  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  zum Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  vorgestellt. Momper et al. [109] zeigten für das System PDMS/PEMS, dass der Onsagerkoeffizient  $\tilde{\alpha}$  aus Gl. (2.12) unterhalb der Verschlaufungsgrenze (Entanglementgrenze) molmassenunabhängig ist. Über das Verhalten von  $\tilde{\beta}$  sind bisher noch keine Untersuchungen gemacht worden. Das Verhältnis von Thermodiffusionskoeffizient und Diffusionskoeffizient ergibt den Soretkoeffizienten,

$$S_T := \frac{D_T}{D} . \quad (2.14)$$

Der Soretkoeffizient ist ein Maß dafür, wie stark die Separation der beiden Komponenten im stationären Fall bei einem angelegtem Temperaturgradienten ist. Im Allgemeinen ist er, wie auch  $D$  und  $D_T$ , eine von Temperatur und Konzentration abhängige Größe. Aus der erweiterten Diffusionsgleichung (2.11) lassen sich bereits ohne numerische Simulationen Merkmale der Thermodiffusion ablesen. Betrachtet man den Fall eines heizenden Laserstrahls mit Intensität  $I$  und Strahlradius  $w$ , bedeutet dies folgendes: Die Temperatur erreicht in der Regel sehr schnell einen stationären Zustand, d.h. bei einer thermischen Diffusivität von  $D_{th} \approx 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $w \approx 2 \mu\text{m}$  in  $t < 1 \text{ ms}$ . Damit folgt aus der Wärmeleitungsgleichung (2.1) für den stationären Zustand:

$$\nabla^2 T \sim I$$

Aus der erweiterten Diffusionsgleichung folgt allgemein, dass für kurze Zeiten, zu denen  $\nabla c$  noch klein ist, die Konzentrationsänderung proportional zu  $\nabla^2 T$  ist. Daraus ist sofort ersichtlich, dass die Konzentrationsverteilung zu Beginn ein Abbild der Intensitätsverteilung des Laserstrahls, und nicht etwa des Temperaturprofils, welches durch den Laser verursacht wird, ist.

Im Falle von Konvektion, muss auch die erweiterte Diffusionsgleichung um einen Advektionsterm ergänzt werden, sie lautet dann [146]:

$$\partial_t c + (\mathbf{v} \cdot \nabla) c = \nabla \cdot [D \nabla c + D_T c (1 - c) \nabla T] , \quad (2.15)$$

Die Diffusionsgleichung (2.15) zusammen mit der Wärmeleitungsgleichung (2.5) und der Navier-Stokes Gleichung (2.3) bilden die Arbeitsgleichungen zum Verständnis von Thermodiffusion in binären Mischungen. In den weiterführenden Kapiteln werden die Gleichungen an geeigneter Stelle nochmals aufgegriffen, um die gemachten Beobachtungen und Resultate zu diskutieren. Bereits hier sei darauf verwiesen, dass diese Gleichungen zur numerischen Simulation von Thermodiffusion im Einphasengebiet von Polymermischungen benutzt wurden [146].

## 2.3 Flory-Huggins-Theorie

Ziel der Flory-Huggins-Theorie [8, 45, 75, 100, 135] ist es das Phasenverhalten von Polymermischungen zu beschreiben. Nachfolgend werden die wesentlichen Gedanken zur Herleitung eines Ausdrucks für die freie Mischungsenthalpie im Rahmen der Flory-Huggins-Theorie erläutert. Anschließend werden die Ergebnisse der Flory-Huggins-Theorie diskutiert.

Um die Mischbarkeit von Polymeren und die resultierenden Phasendiagramme zu studieren, benutzt man die freie Mischungsenthalpie. Die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G$ , welche sich aus der Differenz der Enthalpie der Mischung  $G_{AB}$  und der Enthalpie der ungemischten Polymere  $G_A$  und  $G_B$  berechnet, setzt sich in der Flory-Huggins-Theorie aus zwei Anteilen, einem Entropieanteil und Wechselwirkungsanteil zusammen [135]:

$$\Delta G = G_{AB} - (G_A + G_B) = -T\Delta S_t + \Delta G_{loc} \quad (2.16)$$

In dieser Darstellung ist  $\Delta S_t$  eine Translationsentropie.  $\Delta G_{loc}$  enthält Enthalpie- und Entropieanteile. Durch das Mischen nimmt die Entropie  $\Delta S_t$  zu, daher begünstigt der Term  $-T\Delta S_t$  stets die Mischbarkeit. Der Entropieanteil wird aus einem Gittermodell hergeleitet. In diesem werden die Polymere durch einen *self-avoiding walk* auf einem Gitter dargestellt. Jeder Gitterplatz wird durch eine Monomereinheit besetzt. Polydispersität, unterschiedliche Größe, Form und Steifigkeiten bzw. Persistenzlängen werden hierbei nicht berücksichtigt. Die Polymere unterscheiden sich, wenn überhaupt, nur durch ihren Polymerisationsgrad. Die lokalen Wechselwirkungen zwischen den Polymeren, Rechnung getragen durch  $\Delta G_{loc}$ , können sich positiv oder negativ auf die Mischbarkeit auswirken. In den meisten Fällen ist die Tendenz von Polymeren sich mit Polymeren gleicher Sorte zu umgeben größer als sich zu mischen. Für van-der-Waals Wechselwirkungen lässt sich dieses Verhalten sogar allgemein zeigen. Für den Wechselwirkungsterm bedeutet dies  $\Delta G_{loc} > 0$ , und wirkt sich somit unvorteilhaft auf die Mischbarkeit aus. Die lokalen Wechselwirkungen werden im Rahmen der Flory-Huggins-Theorie durch einen Wechselwirkungsparameter  $\chi$  berücksichtigt. Der Wechselwirkungsparameter wird durch die Energie benachbarter Paare ausgedrückt

$$\chi = z[\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}/2)]/kT, \quad (2.17)$$

wobei  $z$  Koordinationszahl des Gitters und  $\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$  die Paarenergien benachbarter Monomerpaare des Typs  $AB, AA, BB$  sind. Insgesamt werden die lokalen Wechselwirkung in der freien Mischungsenthalpie mit

$$\Delta G_{loc} = \phi(1 - \phi)\chi \quad (2.18)$$

berücksichtigt.  $\phi$  ist die Teilchendichte, wie weiter unten definiert. Dieser einfache Ausdruck für  $\Delta G_{loc}$  vernachlässigt jegliche Korrelationseffekte beim besetzen

der Gitterplätze. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei nebeneinander liegende Plätze mit  $A - B$  besetzt sind, ist einfach durch  $\phi(1 - \phi)$  gegeben. An dieser Stelle zeigt sich sehr deutlich der Mean-Field-Charakter der Flory-Huggins-Theorie. Eine weitere Näherung wird in der Darstellung des Wechselwirkungsparameter  $\chi$  nach Gl. (2.17) gemacht, indem die Anzahl der Monomere mit dem ein Monomer (der anderen Sorte) wechselwirkt gleich der Koordinationszahl  $z$  des Gitters gesetzt wird. Ein Monomer das sich nicht am Ende einer Kette befindet hat jedoch maximal  $z - 2$  benachbarte Monomere. Diese Überschätzung in der Anzahl der Nachbarn wurde von Guggenheim [8] durch eine effektive Koordinationszahl  $z \rightarrow z_{eff} = z - 2 + 2/N$  teilweise korrigiert. Hier soll zunächst jedoch nur die reine Flory-Huggins-Theorie diskutiert werden, der der gesamte resultierende Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie (*Gibbs free energy of mixing*)  $\Delta G$  lautet [135]:

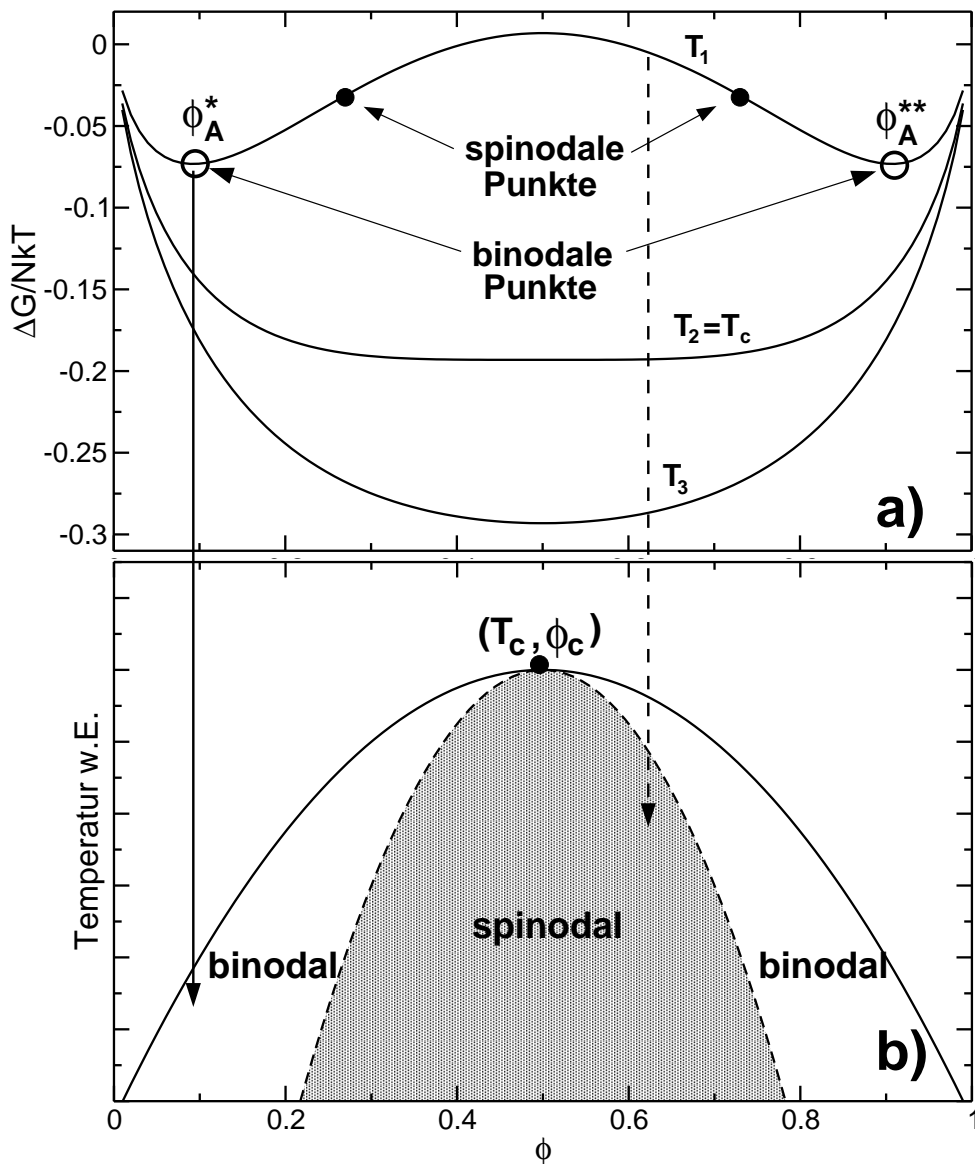
$$\begin{aligned}\Delta G &= \tilde{n}_c \tilde{R} T \left( \frac{\phi \ln \phi}{N_A} + \frac{(1 - \phi) \ln(1 - \phi)}{N_B} + \chi \phi(1 - \phi) \right) = \\ &= N k T \left( \frac{\phi \ln \phi}{N_A} + \frac{(1 - \phi) \ln(1 - \phi)}{N_B} + \chi \phi(1 - \phi) \right)\end{aligned}\quad (2.19)$$

$\tilde{n}_c$  ist die Stoffmenge an Monomeren, und  $\tilde{R}$  ist die universelle Gaskonstante. Daraus folgt die zweite Zeile mit  $N$  Monomeren (=Anzahl der Gitterplätze),  $k$  der Boltzmannkonstante,  $T$  der Temperatur,  $N_A$  ( $N_B$ ) Polymerisationsgrad der Sorte  $A$  ( $B$ ),  $\phi$  die Teilchendichte der Sorte  $A$  und  $(1 - \phi)$  die Teilchendichte der Sorte  $B$ . Die Teilchendichten sind definiert als:

$$\phi_A = \phi = \frac{n_A N_A}{N} \quad \text{und} \quad \phi_B = (1 - \phi) = \frac{n_B N_B}{N}. \quad (2.20)$$

$n_A$  ( $n_B$ ) ist die Anzahl der Polymere der Sorte  $A$  ( $B$ ). Eine notwendige Bedingung für die Mischbarkeit ist eine Abnahme der gesamten freien Enthalpie. Für Polymere mit kleinem Polymerisationsgrad sorgt vor allem die Zunahme der Entropie für die Mischbarkeit. Je langkettiger die Polymere sind umso kritischer ist der Einfluss der lokalen Wechselwirkungen. Ohne lokale Wechselwirkungen ( $\chi = 0$ ) ist die freie Mischungsenthalpie stets negativ, und somit bildet sich eine homogene Phase aus. Negative  $\chi$ -Werte verringern die freie Mischungsenthalpie weiter und begünstigen Mischbarkeit. Bei positiven  $\chi$ -Werten, muss die Summe aus Entropie- und Wechselwirkungsanteil detailliert betrachtet werden. Dies soll hier für rein enthalpische Wechselwirkungen,  $\chi \sim 1/T$ , gemacht werden. In diesem Fall ergeben sich Phasendiagramme mit unterer Mischungslücke. Die freie Mischungsenthalpie für drei verschiedene Temperaturen, ist in Abb. 2.1 für den symmetrischen Fall  $N_A = N_B$  gezeigt. Für hohe Temperaturen ( $T_3$ ) ist die freie Mischungsenthalpie negativ mit einem globalen Minimum, weshalb sich eine homogene Phase ausbildet. Bei Abkühlung ändert sich die Kurvenform, und bei





**Abbildung 2.1:** a) Freie Mischungsenthalpie für verschiedene Temperaturen  $T_1 < T_2 < T_3$  und  $N = N_A = N_B$ . Die spinodalen Punkte sind durch  $(\partial^2 \Delta G / \partial \phi^2) = 0$  bestimmt. Die binodalen Punkte minimieren die Gesamtenergie. b) Phasendiagramm mit binodalen und spinodalen Bereich.

Temperaturen kleiner als die kritische Temperatur ( $T_c = T_2$ ), welche allgemein durch einen kritischen  $\chi$ -Wert,

$$\chi_{crit} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2, \quad (2.21)$$

bestimmt ist, bilden sich ein Maximum und lokale Minima ( $\phi_A^*, \phi_A^{**}$ ) in der freien Mischungsenthalpie aus. Für Zusammensetzungen  $\phi_A^* \leq \phi \leq \phi_A^{**}$  kann das System seine Gesamtenergie minimieren, wenn es in zwei Phasen aufspaltet. Die binodalen Punkte kennzeichnen die Punkte minimaler Gesamtenergie, und geben die Zusammensetzung (Koexistenzkurve) der neuen Phasen an. Die Punkte der Koexistenzkurve können durch das Kriterium gleicher chemischer Potentiale der neuen Phasen bestimmt werden [75, 110, 120]. Abb. 2.1 zeigt das resultierende Phasendiagramm. Je nach anfänglicher Zusammensetzung  $\phi$  kann man bei Temperaturen kleiner als  $T_c$  zwei Bereiche unterscheiden. Einen instabilen Bereich, zwischen den spinodalen Punkten, welche durch

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \phi^2} = 0 \rightarrow \chi_{sp} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1 - \phi)} \right) \quad (2.22)$$

bestimmt sind, und einen metastabilen Bereich zwischen den binodalen und spinodalen Punkten. Diese zwei Bereiche sind durch ihre unterschiedlichen Entmischungsmechanismen gekennzeichnet. Im instabilen Bereich ist der Entmischungsprozess spinodale Entmischung, im metastabilen Bereich Keimbildung und Wachstum (s. Abschnitt 2.7.3). Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Regimen ist, dass für Keimbildung zuerst eine Energiebarriere überwunden werden muss, wohingegen die spinodale Entmischung sofort einsetzt. Bei einer kritischen Zusammensetzung  $\phi_c$ ,

$$\phi_c = \phi_{A,crit} = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}} \quad (2.23)$$

gelangt man durch Abkühlung sofort, ohne Durchlaufen des binodalen Bereichs, in den spinodalen Bereich. Mit Hilfe des Flory-Huggins-Modells ist es möglich Phasendiagramme und unterschiedliche Entmischungsmechanismen qualitativ zu verstehen. In Kapitel 3.3 ist das Phasendiagramm von PDMS/PEMS, zusammen mit typischen Entmischungsmustern gezeigt. Mit einer von  $\chi \sim (1/T)$  abweichenden Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters können auch kompliziertere Phasendiagramme erklärt werden. Für ein quantitatives Verständnis ist eine genaue Kenntnis des Wechselwirkungsparameters notwendig. Dieser kann mit Hilfe von Lichtstreuung oder Neutronenstreuung und Anwendung der Random-Phase-Approximation (RPA, s. Abschnitt 2.4) [51, 135] aus Experimenten bestimmt werden [100]. Experimentell findet man, dass der

Wechselwirkungsparameter neben der Temperatur noch von Konzentration und Druck abhängen kann [71, 103–105, 135], was zunächst nach Flory und Huggins nicht sein dürfte. Neben diesem Problem wurden bereits oben an einigen Stellen Schwachpunkte der Flory-Huggins-Theorie kurz angesprochen. Für ein detailliertes Verständnis ist es also notwendig, weiterentwickelte Modelle zu benutzen. Die vorhergesagte Unabhängigkeit von Konzentration und Druck des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters wird auf das zu einfache statistisch besetzte Gittermodell zurückgeführt. Dieses Problem wird von der Lattice-Cluster-Theorie [33, 48] teilweise behoben. Ein großes Manko der Flory-Huggins-Theorie ist die Gleichbehandlung aller Polymere durch ein Gittermodell, bei dem jegliche Unterschiede in Größe und Form der einzelnen Monomere vernachlässigt wird. Dieses Problem wird durch die Born-Green-Yvon-Theorie [66, 87–91, 137, 138] beseitigt. Im Rahmen dieser Theorie, welche ebenfalls ein erweitertes Gittermodell darstellt, können die Mischungseigenschaften zahlreicher Mischungen vollständig [96, 136] erklärt werden. Die experimentellen Input-Parameter sind hierbei nur die kritische Temperatur und  $pVT$ -Daten. Aus diesen Informationen können die Wechselwirkungen der unterschiedlichen Polymere bestimmt werden. Auch Kompressibilität kann im Rahmen von verbesserten Gittermodellen, durch das Einführen unbesetzter Gitterplätze realisiert werden [88, 129]. Trotz der Schwachstellen und Einschränkungen erfreut sich die Flory-Huggins-Theorie, vor allem wegen ihrer Einfachheit, großer Beliebtheit. Der aus der Flory-Huggins-Theorie gewonnene Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie dient als wichtiger Baustein für weiterführende Theorien, wie z.B. das Flory-Huggins-deGennes-Funktional (s. Abschnitt 2.6) oder der Cahn-Hilliard-Theorie (s. Abschnitt 2.7), und stellt somit immer noch die wichtigste Theorie auf dem Gebiet der Polymermischungen dar.

## 2.4 Random Phase Approximation

Streuexperimente, sei es Licht-, Röntgen-, oder Neutronenstreuung erlauben die Analyse von Polymermischungen. Die gefundenen Resultate können dann quantitativ mit theoretisch abgeleiteten Streufunktionen verglichen werden. Die Random-Phase-Approximation (RPA) [8, 51, 135] stellt einen allgemeinen Zusammenhang zwischen Konzentrationsfluktuationen und Antwortfunktion des Systems her und liefert letztendlich einen Ausdruck für den Strukturfaktor. Im langwelligen Grenzfall, d.h.  $q = (2\pi/\lambda) \rightarrow 0$ , stimmen die Ergebnisse der Flory-Huggins-Theorie mit denen der RPA überein. Das Resultat für den vom Streuvektor  $\mathbf{q}$  abhängigen Strukturfaktor  $S(\mathbf{q})$  der RPA lautet [8]:

$$\frac{1}{S(\mathbf{q})} = \frac{1}{\phi S_A(\mathbf{q})} + \frac{1}{(1-\phi)S_B(\mathbf{q})} - 2\chi_{eff}(\mathbf{q}) \quad (2.24)$$

$\chi_{eff}$  ist ein vom Wellenvektor abhängiger Wechselwirkungsparameter,  $S_A$  und  $S_B$  sind die Strukturfaktoren der einzelnen Polymere. Für eine Gaußsche Kette sind diese durch die Debye-Funktion [135],

$$\begin{aligned} S_A &= N_A f_D(x = R_g^A q^2), \\ \text{und} \quad S_B &= N_B f_D(x = R_g^B q^2), \\ \text{mit} \quad f_D(x) &= \frac{2}{x} [\exp(-x) - 1 + x] \end{aligned} \quad (2.25)$$

gegeben.  $R_g^A = N_A \sigma_A / 6$  ist der Gyrationradius der Polymere der Sorte  $A$  und  $\sigma_A$  die Segmentlänge (Kuhn'sche Länge). Für die Polymere  $B$  gilt Analoges. Für den Grenzfall  $q \rightarrow 0$  ergibt sich aus Gl. (2.24):

$$\frac{1}{S(\mathbf{q} = 0)} = \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B \phi} - 2\chi_{eff}(0) \quad (2.26)$$

Im Falle eines konzentrationsunabhängigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters  $\chi$  entspricht Gl. (2.26) der Ableitung  $(\partial^2 \Delta G / NkT) / (\partial \phi^2)$  von Gl. (2.19) und es gilt  $\chi = \chi_{eff}$ . Hier zeigt sich die Übereinstimmung mit der Flory-Huggins-Theorie und zeigt den Mean-Field-Charakter der RPA auf. Für kleine  $q$  Werte entwickelt man die Debye-Funktion Gl. (2.25) [8]:

$$f_D(x) \simeq 1 - \frac{x}{3} \quad (2.27)$$

Damit ergibt sich der Strukturfaktor:

$$\frac{1}{S(\mathbf{q})} \simeq \frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B(1 - \phi)} + \frac{1}{18} \left( \frac{\sigma_A^2 q^2}{\phi} + \frac{\sigma_B^2 q^2}{1 - \phi} \right) - 2\chi_{eff} \quad (2.28)$$

In dieser Darstellung wurde auf eine Entwicklung von  $\chi_{eff}$  nach kleinen  $q$  Werten verzichtet, da davon ausgegangen werden kann, dass die Reichweiten der lokalen Wechselwirkungen in der gleichen Größenordnung wie die Segmentlängen sind, und daher der Hauptanteil der  $q$ -Abhängigkeit aus der Entwicklung der Debye-Funktion, d.h. entropischen Ursprungs ist, stammt [6, 8]. Um die Ausdehnung von Konzentrationsfluktuationen zu beschreiben, führt man die Korrelationslänge  $\xi$  ein [8],

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{a/6}{\sqrt{\frac{(1-\phi)}{2N_A} + \frac{\phi}{2N_B} - \chi_{eff}\phi(1-\phi)}} \\ \text{mit} \quad \frac{a^2}{\phi(1-\phi)} &= \frac{\sigma_A^2}{\phi} + \frac{\sigma_B^2}{1-\phi}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Der Ausdruck für  $a$  definiert einen effektiven Gitterabstand. Der Strukturfaktor Gl. (2.28) lässt sich mit Hilfe der eingeführten Korrelationslänge schreiben als

$$S(\mathbf{q}) = \frac{S(\mathbf{q} = 0)}{1 + q^2 \xi^2} \quad \text{mit} \quad q\xi_0 \ll 1. \quad (2.30)$$

Ausgehend von obigen Gleichungen kann man nun das Verhalten des Strukturfaktors und der Korrelationslänge bei Annäherung an den Phasenübergang untersuchen. Im Folgenden soll die Betrachtung auf einen konzentrationsunabhängigen Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter beschränkt sein, d.h.  $\chi = \chi_{eff}$ . Sowohl der Strukturfaktor  $S(0) = S(\mathbf{q} = 0)$  Gl. (2.26) als auch die Korrelationslänge Gl. (2.29) divergieren bei Annäherung an die spinodale Kurve  $\chi_{sp}$  Gl. (2.22). Nähert man sich der Phasengrenze aus dem Einphasengebiet ( $\chi < \chi_{crit}$ ), findet man für die kritische Zusammensetzung:

$$S(0) = \frac{1}{2\chi_{crit}} \left(1 - \frac{\chi}{\chi_{crit}}\right)^{-\gamma}$$

und

$$\xi = \frac{a}{6}(4N_A N_B)^{1/4} \left(1 - \frac{\chi}{\chi_{crit}}\right)^{-\nu} = \xi_0 \left(1 - \frac{\chi}{\chi_{crit}}\right)^{-\nu}, \quad (2.31)$$

mit den kritischen Exponenten  $\gamma = 1$  und  $\nu = 1/2$ . Dieses Skalenverhalten gilt natürlich nicht nur bei der kritischen Zusammensetzung, sondern allgemein für jede Konzentration bei Annäherung an die Spinodale aus dem Einphasengebiet, d.h. für  $\chi < \chi_{sp}$ . Dieses Verhalten bildet auch die Grundlage für das Pseudospinodalkonzept [37]. Für den Bereich ( $\chi > \chi_{crit}$ ), d.h. im Zweiphasengebiet ist  $S(0)$  negativ, was bedeutet, dass homogene Phasen hier nicht stabil sind [6]. Man weiß jedoch, dass nicht nur Bereiche unterhalb der Spinodalen instabil sind, sondern auch der Bereich zwischen Koexistenzkurve und spinodalem Bereich. Dies wird ausführlicher in Abschnitt 2.7.3 erläutert.

## 2.5 Ising-Modell und Renormierungsgruppentheorie

Der Vorfaktor  $\xi_0$  ist in der Größenordnung der Segmentlänge der Polymere und sorgt für eine Gültigkeit der Mean-Field-Theorie über einen großen  $\chi$  Bereich bei Polymermischungen. Erst sehr nahe am Phasenübergang wird die Korrelationslänge sehr groß, und die Mean-Field-Theorie kann nicht mehr angewendet werden. Nahe am Phasenübergang können somit Korrelationseffekte nicht mehr vernachlässigt werden. Sowohl das Ising-Modell als auch die Renormierungsgruppentheorie beheben diesen Mangel und berücksichtigen diese Korrelationen. Ein Kriterium des Übergangs von Mean-Field nach Ising wird durch das Ginzburgkriterium,  $\xi \approx R_g \sqrt{N}$ , gegeben. Dies ist nach Binder [8] bei der gleichen Temperatur, bei der auch Modenkopplung einsetzt. Meier et al. [104] konnten den Mean-Field Ising Übergang für ein PDMS/PEMS System anhand des Strukturfaktors zeigen. Im Ising-Bereich ändern sich die kritischen Koeffizienten zu  $\gamma = 1.24$  und  $\nu = 0.63$  [41, 129, 141].  $\gamma$  und  $\nu$  sind durch die Fisher Skalenrelation [97]  $\gamma = \nu(2 - \eta)$ , mit  $\eta = 0$  für Mean-Field und  $\eta = 0.033$  für das Ising-Regime, verknüpft. Die kritischen Koeffizienten im Ising-Regime

wurden sehr präzise für PDMS/PEMS von Sato et al. [130] gefunden. Um kritischen Exponenten, welche von Mean-Field Verhalten abweichen, herzuleiten, bedarf es einer Theorie, welche der Random-Phase-Approximation überlegen ist. Die Renormalisierungsgruppentheorie (RNG) [46, 47, 70, 148] betrachtet bei Annäherung an den Phasenübergang Fluktuationen aller Längen, und nicht nur eine gemittelte Korrelationslänge. In der RNG werden physikalisch völlig verschiedene Systeme erfasst und durch ihre gemeinsamen kritischen Exponenten zu Universalitätsklassen zusammengefasst. Binäre Flüssigkeiten werden zur 3d-Ising-Klasse gezählt.

## 2.6 Das freie Energiefunktional nach deGennes, Flory und Huggins

Die Flory-Huggins-Theorie erklärt das Zustandekommen unterschiedlicher Phasen im Rahmen einer Mean-Field-Theorie. Sie beschreibt den finalen, globalen Zustand des Systems bei einer Temperatur und Konzentration, d.h. das Phasendiagramm. Die Random-Phase-Approximation ermöglicht, ebenfalls im Rahmen einer Mean-Field-Theorie, Aussagen über kleine Konzentrationsfluktuationen. Die Dynamik der Entmischung bei einem Temperatursprung in das Zweiphasengebiet, sei es in den spinodalen oder binodalen Bereich, können mit den bisher vorgestellten Modellen nicht behandelt werden. Die auftretenden Grenzflächen, sei es zwischen den entstehenden Phasen, oder aber auch einer benetzten Oberfläche [17, 150] müssen berücksichtigt werden. Das deGennes-Flory-Huggins-Funktional (FHdG) für die freie Energie<sup>1</sup> berücksichtigt diese Grenzflächen, und bildet die Grundlage, um die Dynamik der Entmischung zu studieren. In der FHdG betrachtet man die freie Mischungsenthalpie ( $\Delta G/NkT$ ) Gl. (2.19) als Dichte eines freien Energiefunktional, bei der  $\phi$  als Konzentrationsfeld  $\phi(\mathbf{r})$  betrachtet wird. [8, 54]. Zusätzlich wird ein Gradiententerm  $\nabla\phi(\mathbf{r})$  eingeführt, der die Energie, die zur Ausbildung von Phasengrenzen benötigt wird, berücksichtigt. Das Funktional der freien Energie lautet [8, 18]:

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{1}{v} \int d^3\mathbf{r} \left[ f[\phi(\mathbf{r})] + \frac{a^2}{36\phi(1-\phi)} (\nabla\phi(\mathbf{r}))^2 \right], \quad (2.32)$$

mit der Energiedichte  $f[\phi] = (\phi \ln \phi)/N_A + ((1-\phi) \ln(1-\phi))/N_B + \phi(1-\phi)\chi$  und  $v$  dem Volumen pro Gitterplatz. Der Gradiententerm muss quadratisch

<sup>1</sup>Die Änderung der freien Enthalpie  $G = U - TS + pV$  und der freien Energie  $F = U - TS$  sind gleich, wenn beim Mischen keine Volumenänderung auftritt [89]. Für die in dieser Arbeit betrachteten Polymermischungen gilt Volumenerhaltung, weshalb nicht weiter zwischen freier Energie bzw. Enthalpie unterschieden wird.

eingehen, da die Energie für die Ausbildung einer Phasengrenze zwischen  $A$ -reichen und  $B$ -reichen Domänen gleich groß ist, wie zwischen  $B$ -reichen und  $A$ -reichen. Der Gradiententerm ist der erste Term einer Entwicklung, d.h. höhere Ordnungen wie  $(\nabla^2 \phi)^2$  sind vernachlässigt. Der Vorfaktor des Gradiententerms wurde von de Gennes so gewählt, um konsistent mit dem Strukturfaktor der RPA zu sein [54]. Die lokale Differenz der chemischen Potentiale  $\mu(\mathbf{r})$  zwischen  $A$ - und  $B$ -Monomeren, bei einer festen Temperatur  $T$ , ist gegeben durch die Funktionalableitung der FHdG,

$$\mu(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta(\Delta F)}{\delta \phi} \right|_T. \quad (2.33)$$

Die Ableitung  $(\delta \mu(\mathbf{r}) \delta \phi)$  liefert dann den gleichen Ausdruck für den inversen Strukturfaktor wie Gl. (2.28) aus der RPA [8, 54]. In der Beschreibung von Polymeren durch Gl. (2.32) tritt der Polymercharakter vor allem durch den Vorfaktor des Gradiententerms zu Tage. De Gennes argumentierte, dass in diesem Vorfaktor bei Polymerketten vor allem der entropische Beitrag wichtig ist. Allgemein müsste der Vorfaktor, z.B. bei kleinen Molekülen, durch einen enthalpischen Term ergänzt werden. Die Vernachlässigung des Enthalpieanteils wurde bereits bei der RPA gemacht, indem im langwelligen Grenzfall nur die Debye-Funktion Gl. (2.25) entwickelt wurde, aber kein Enthalpieanteil bei  $\chi_{eff}$  berücksichtigt wurde.

## 2.7 Cahn-Hilliard-Gleichung

Grundlage zur Beschreibung der Entmischung sind die Arbeiten von Cahn und Hilliard aus der Mitte des 20. Jahrhunderts [13–16, 18, 19]. In diesem Abschnitt werden diese Gleichungen, zusammen mit den Erweiterungen zur Beschreibung von Thermodiffusion vorgestellt. Zur Betrachtung wird die Temperatur, im Idealfall unendlich schnell, bei konstantem äußerem Druck auf eine Temperatur unterhalb der Spinodalen abgesenkt. Die entscheidende Variable in der Cahn-Hilliard (CH) Betrachtung ist die lokale Konzentration einer Komponente der binären Mischung A/B [6, 76]. Sei  $\phi(\mathbf{r}, t)$  der lokale Volumenbruch der Komponente  $A$ . Für eine inkompressible Mischung bedeutet dies für die Komponente  $B$  einen Volumenbruch  $(1 - \phi(\mathbf{r}, t))$ .  $\rho$  sei die Dichte der Mischung. Die Kontinuitätsgleichung,

$$\rho \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (2.34)$$

verbindet die zeitliche und räumliche Abhängigkeit der Konzentration mit dem Massenstrom  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ . Der Massenstrom  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$  wird zunächst allgemein durch

$$\begin{aligned}\mathbf{j} &= \rho(\mathbf{j}_T + \mathbf{j}_D + \mathbf{j}_N), \\ \mathbf{j}_T &= -D_T \phi(1 - \phi) \nabla T \\ \mathbf{j}_D &= -(\tilde{M} \nabla \mu)_T\end{aligned}\tag{2.35}$$

dargestellt.  $\mathbf{j}_N$  beschreibt thermische Fluktuationen und wurde von Cook 1970 eingeführt, um die Frühphase der Entmischung korrekt zu beschreiben [24]. Der Term  $\mathbf{j}_T$  beschreibt den Massenfluss aufgrund eines Temperaturgradienten [76], und taucht in den ursprünglichen Arbeiten (z. B. Ref. [6, 8, 24]) zur Beschreibung von Polymermischungen nicht auf, da dort die Systeme stets bei konstanter Temperatur betrachtet wurden. Die Ficksche Diffusion  $\mathbf{j}_D$  wird durch die Mobilität  $\tilde{M}$  und dem Gradienten des chemischen Potential nach Gleichung (2.33) bei konstanter Temperatur berücksichtigt.  $\tilde{M}$  beschreibt die Mobilität der Sorte  $A$  bzgl.  $B$ .  $\tilde{M}$  wird oft als konstant angenommen, obwohl es im Allgemeinen konzentrationsabhängig ist. Dies wird an verschiedenen Stellen in der Literatur ausführlich diskutiert [6, 8, 50, 54]; kennt man den Diffusionskoeffizienten  $D$  aus Experimenten, ist die Darstellung der Fickschen Diffusion durch die Mobilität ausreichend. Die Darstellung des Massenflusses  $\mathbf{j}$  nach Gl. (2.35) weicht von der Darstellung nach Landau (Gl. (2.8)) ab. Dies ist vor allem historisch bedingt, da das Hauptinteresse bei Polymersystemen im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. bei  $T = \text{const.}$ , lag. Will man die bestehenden Modelle zur Entmischung und Diffusion um den Effekt der Thermodiffusion erweitern, ist es zweckmäßig die historisch gewachsenen Darstellungen beizubehalten, und entsprechend zu erweitern. In der Nähe des kritischen Punktes  $(\chi_c, \phi_c)$ , lässt sich die freie Energie nach Gl. (2.32) durch eine Taylor-Entwicklung um  $\varphi(\mathbf{r}, t) = [\phi(\mathbf{r}, t) - \phi_c]$  darstellen. Der kritische Punkt  $(\chi_c, \phi_c)$  sei durch die Gleichungen (2.21), (2.23) im Rahmen des Flory-Huggins-Modells bestimmt. Das resultierende Ginzburg-Landau-Funktional lautet bei Vernachlässigung eines irrelevanten Terms in  $\varphi$  [76, 144]:

$$\frac{F_{GL}}{kT} = \frac{1}{v} \int d\mathbf{r} \left[ \frac{1}{2} b \phi^2 + \frac{1}{4} u \phi^4 + \frac{1}{2} K (\nabla \phi)^2 \right], \tag{2.36}$$

mit den Koeffizienten

$$b = 2(\chi_c - \chi) \approx \frac{2\beta}{T_c^2}, u = \frac{4}{3} \chi_c^2 \sqrt{N_A N_B} \tag{2.37}$$

$$K = \frac{1}{18} \left[ \sigma_A^2 (1 + \sqrt{N_A/N_B}) + \sigma_B^2 (1 + \sqrt{N_B/N_A}) \right]. \tag{2.38}$$

Für die Darstellung des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter  $\chi = \alpha + \beta/T$  wird die häufig gefundene Temperaturabhängigkeit gewählt [104, 141]. Die Gleichungen (2.34), (2.36) zusammen mit Gl. (2.1) definieren das Modell, welches



von Krekhov und Kramer [76] benutzt wurde:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= \frac{\tilde{M}kT_c}{v} \nabla T^2 [b\varphi + u\varphi^3 - K\nabla^2 \varphi] + \\ &+ D_T \phi_c (1 - \phi_c) \nabla^2 T + \eta(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.39)$$

Der Term  $\eta(\mathbf{r}, t)$  beschreibt thermische Fluktuationen welche im zeitlichen Mittel verschwinden [24]. Der Diffusionskoeffizient ist gegeben als

$$D = \frac{\tilde{M}kT_c |b|}{v}. \quad (2.40)$$

Im Fall ohne Thermodiffusion ( $D_T = 0$ ) reduziert sich Gl. (2.39) auf den bekannten Ausdruck der linearisierten Cahn-Hilliard-Gleichung [8].

### 2.7.1 Dynamik der Spinodalen Entmischung

Bevor der Fall der spinodalen Entmischung in Gegenwart von Temperaturgradienten betrachtet wird, soll zunächst die Dynamik der Entmischung bei Abschreckung der Probe auf eine Temperatur in den spinodalen Bereich vorgestellt werden. Aus der linearisierten CH Gleichung lässt sich für die Frühphase eine wellenvektorabhängige Wachstumsrate  $\tau^{-1}(q)$  bestimmen [54]. Konzentrationsfluktuationen, deren Ausdehnung (Wellenlänge) größer als  $1/q_c$  ist, wachsen mit einer maximalen Wachstumsrate  $\tau_{max}^{-1}$ . Die kritische Größe  $q_c$  ist gegeben durch [6]:

$$q_c = \sqrt{\frac{24\chi}{\frac{\sigma_A^2}{\phi} + \frac{\sigma_B^2}{(1-\phi)}}} = \sqrt{\frac{24\chi}{a^2\phi(1-\phi)}}, \quad (2.41)$$

und hängt somit über ( $\chi = \chi(T)$ ) von der Temperatur, d.h. der Quenchtiefe und den Segmentlängen ab.  $q_c$  ist in der gleichen Größenordnung wie die Korrelationslänge  $\xi$ . Für Polymere mit ähnlichen Gyrationenradien findet man, dass Konzentrationsunterschiede zwischen den entstehenden Phasen exponentiell, mit der maximalen Wachstumsrate bei  $q_{max} = q_c/\sqrt{2}$ , wachsen [54]. Der Strukturfaktor zeigt somit ein ausgeprägtes, mit der Zeit exponentiell wachsendes Maximum bei  $q_{max}$ . Dieses Verhalten konnte auch experimentell für Polymermischungen gefunden werden [149]. Einige experimentelle Arbeiten finden auch ein abweichendes Verhalten [61, 67, 131]. Hierfür werden folgende Erklärungen gegeben.

Einerseits kann das Abschrecken im Experiment niemals unendlich schnell erfolgen, andererseits stellt sich die Frage, inwieweit die Annahme einer konstanten Mobilität gerechtfertigt ist, vor allem wenn z.B. der Glasübergang einer Komponente sich in der Nähe des Phasenübergangs befindet [8, 54]. Nach dem Frühstadium der Entmischung beginnt eine starke Wechselwirkung zwischen den

entmischenden Phasen. Dies bewirkt eine Vergrößerung (*coarsening*) der Strukturen. Im Strukturfaktor bewirkt dies eine Verschiebung des Maximums  $q_{max}$  hin zu kleineren Wellenvektoren. Das zeitliche Verhalten der Domänengröße in diesem Übergangsbereich ist durch ein Potenzgesetz [54],  $q_{max} \sim t^{-1/3}$ , gegeben. In einer letzten Spätphase der Entmischung findet sich ein lineares Wachstum der Domänengrößen [54]. Sowohl das Skalenverhalten im Übergangsbereich, als auch für die Spätphase konnte experimentell gezeigt werden [61]. Die Existenz verschiedener Stadien der Entmischung rührt im wesentlichen von der Tatsache her, dass beim Phasenübergang die Zusammensetzung  $\phi$  erhalten bleibt, d.h. der Ordnungsparameter  $\phi$  muss einem Erhaltungsgesetz folgen. Deswegen können die Domänen nicht beliebig schnell wachsen. Die Einschränkung eines erhaltenen Ordnungsparameters ist z.B. bei magnetischen Phasenübergängen nicht zwingend notwendig. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Entmischung von PDMS/PEMS untersucht, und eine zeitliche Entwicklung der Domänengröße  $\sim t^{-1/3}$  im Bulk gefunden. Die Frühphase konnte nicht beobachtet werden, da im Experiment Oberflächenbenetzung der Küvettenfenster den Blick auf die Entmischung verhindert (s. Kapitel 3.3). Das oben vorgestellte Domänenwachstum gilt streng nur bei einem sehr schnellen, idealerweise unendlich schnellen, Temperatursprung in das Zweiphasengebiet. Rüllmann und Alig [124] untersuchten 2004 das Domänenwachstum von PDMS/PEMS bei konstanten Kühlraten. Die zuerst dominierende Domänengröße hängt von der Quenchtiefe ab, bei kontinuierlichen Abkühlen ist sie somit ebenfalls eine Funktion der Zeit, was das Domänenwachstum in der Früh und Zwischenphase im Vergleich zum Abschrecken verändert.

### 2.7.2 Spinodale Entmischung in Gegenwart eines periodischen Temperaturgradienten

Im Jahr 2004 untersuchten Kramer und Krekhov theoretisch den Einfluss einer räumlich periodischen Kraft auf die Entmischung [76]. Die räumlich periodische Kraft wird, motiviert durch holographische Gitterexperimente [41], in Gl. (2.39) mit

$$\nabla^2 T = -\delta T_0 \cos(qx), \delta T_0 = \frac{\alpha}{\rho c_p D_{th}} \frac{I_0}{q^2} \quad (2.42)$$

berücksichtigt.  $\alpha$  ist der optische Absorptionskoeffizient der Probe und  $I_0$  die Laserintensität. Die Frage, die sich stellt, ist, ob ein räumliches Muster durch geeignete Wahl der Periodizität  $q$  und einer Modulationsamplitude  $a_{min}$  erzeugt bzw. stabilisiert werden kann. Die Amplitude  $a_{min}$  ist proportional zur Temperaturmodulation  $\delta T_0$  und dem Soret-Koeffizienten  $S_T$  und ergibt sich durch

Einsetzen von Gl. (2.42) in Gl. (2.39) und Zusammenfassen zu:

$$a_{min} = S_T \sqrt{\frac{u}{|b|}} \phi_c (1 - \phi_c) \delta T_0 \quad (2.43)$$

Zur Untersuchung wurden analytische Rechnungen und numerische Simulationen in ein und zwei Dimensionen durchgeführt. Die Modulationsamplitude  $a_{min}$  die notwendig ist, um dem entmischenden System nach Abschreckung eine periodische Modulation aufzuprägen, hängt nur schwach von der Periodizität  $q$  ab, und ist ca.  $a_{min} \approx 10^{-2}$ . Die Modulationsamplitude hingegen, um eine bestehende periodische Modulation aufrecht zu erhalten, nimmt mit abnehmender Wellenzahl  $q$  um mehrere Größenordnungen von  $a_{min} \approx 10^{-2}$  zu  $a_{min} \approx 10^{-8}$  ab. Motiviert durch diese Simulationen wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Entmischungsmorphologie von PDMS/PEMS zu beeinflussen. Eine ausführliche Diskussion, warum dies von Interesse ist, und die experimentellen Ergebnisse sind in Kapitel 9 erläutert.

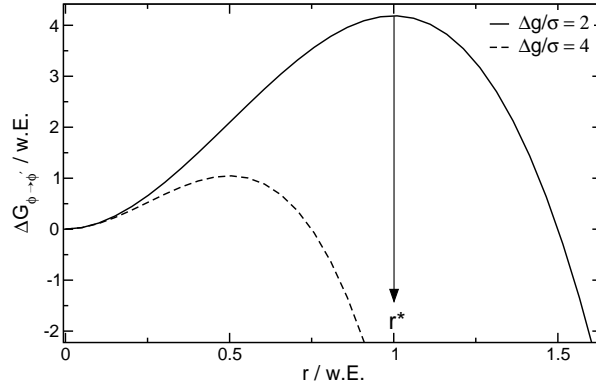
### 2.7.3 Keimbildung und Wachstum

Für Polymermischungen mit oberer Mischungslücke gelangt man durch Abkühlen unter die Entmischungstemperatur aus einem homogenen Einphasengebiet in ein Zweiphasengebiet. Im Rahmen der Flory-Huggins-Theorie wird ersichtlich, dass sich das Zweiphasengebiet in zwei Bereiche unterteilen lässt. Einen instabilen, spinodalen Bereich, und einen metastabilen Bereich. In diesem Abschnitt soll die Dynamik des metastabilen Bereichs, in dem Keimbildung und Wachstum auftritt, geschildert werden. Die Ausbildung eines Nucleus ist ein thermisch aktivierter Prozess. Die Theorie zur Keimbildung leitet einen Ausdruck für die Energiebarriere, welche durch thermische Fluktuationen überwunden werden muss, her [64]. Die Form des Flory-Huggins-deGennes Funktional Gl. (2.32) ermöglicht die Existenz einer Energiebarriere zu verstehen [7, 19]. Für kleine Konzentrationsfluktuationen nimmt die freie Energie nach Gl. (2.32) zu. Für größere Konzentrationsunterschiede zwischen der umgebenden Phase und dem Nucleus nimmt irgendwann die Funktion  $f(\phi)$  in Gl. (2.32) schneller ab, als der Gradiententerm zunimmt. Nachdem dies eingetreten ist, können die Keime zu wachsen beginnen. Nimmt man sphärische Keime an, kann der kritische Keimradius, ab dem diese stabil sind, aus dem Flory-Huggins-Modell abgeschätzt werden. Die Änderung der freien Energie  $\Delta G_{\phi \rightarrow \phi'}$  hängt vom Radius des Keims und der Oberflächenspannung  $\sigma$  ab [135]:

$$\Delta G_{\phi \rightarrow \phi'} = -\frac{4}{3} r^3 \pi \Delta g + 4 \pi r^2 \sigma \quad (2.44)$$

$\Delta g = f(\phi) - f(\phi')$  ist die Änderung der freien Energiedichte zwischen der ursprünglichen Zusammensetzung  $\phi$  und der neuen Zusammensetzung  $\phi'$ , welche

**Abbildung 2.2:** Änderung der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_{\phi \rightarrow \phi'}$  in Abhängigkeit des Radius  $r$  für zwei Verhältnisse  $\Delta g/\sigma$ . Das Maximum bei  $r^*$  bestimmt die Energiebarriere die zum Einsetzen der Entmischung überwunden werden muss [135].



durch die Koexistenzkurve gegeben ist. Abb. 2.2 zeigt die Funktion Gl. (2.44) für zwei verschiedene Verhältnisse  $\Delta g/\sigma$ . Der kritische Radius  $r^*$ , ab dem Keimbildung einsetzt, ist durch die Position des Maximums von  $\Delta G_{\phi \rightarrow \phi'}$  gegeben [64]:

$$r^* \cong -2\sigma/\Delta g \quad (2.45)$$

Eine genauere Ableitung der Energiebarriere und des kritischen Radius durch Berücksichtigung der Gleichheit der chemischen Potentiale der beiden Phasen findet sich in den Ref. [6, 19]. Aus Abb. 2.2 erkennt man, dass bei größeren Änderungen der freien Mischungsenthalpie  $\Delta g$ , was z.B. einer tieferen Temperatur im Zweiphasengebiet entspricht, sowohl die Energiebarriere als auch der kritische Radius abnehmen. Dies muss so sein, da man sich durch tiefere Temperaturen der Spinodalen, und damit dem instabilen Bereich, annähert. Binder zeigt, dass der Übergang zwischen Keimbildung und spinodaler Entmischung fließend ist und vom Polymerisationsgrad abhängt [9]. Je langkettiger die Polymere sind, desto schärfer ist der Übergang zwischen Keimbildung und spinodaler Entmischung. Die Dynamik des Keimwachstums, vor allem das Früh- und Spätstadium wurde von Siggia [133] und Lifshitz und Slyozov [86] untersucht. Neuere Arbeiten befassen sich auch mit dem Übergangsbereich zwischen der Früh- und Spätphase der Entmischung. [126, 142]. Das zeitliche Anwachsen der Tropfen kann in verschiedene Bereiche eingeteilt werden [29, 142]: Nach dem Entstehen der Keime wachsen die Tropfenradien  $r$  unabhängig, noch nicht von Diffusion beeinflusst, mit  $r \sim t^{1/2}$  [142]. Dieses wurde von Cumming et al. 1990 zum ersten mal in Polymermischungen beobachtet [25]. Zu späteren Zeiten findet man die Spätphase, d.h. 'Ostwald-Reifung' mit  $r \sim t^{1/3}$ . Hier diffundiert Material von kleinen Tropfen mit großer Oberflächenkrümmung hin zu großen Tropfen mit kleiner Krümmung. Kleine Tropfen verschwinden schließlich zu Gunsten großer Tropfen [86, 126].

## 2.8 Transportkoeffizienten in der Nähe von Phasengrenzen

In den bisherigen Abschnitten wurde der Diffusionskoeffizient und Thermodiffusionskoeffizient durch die Transportkoeffizienten  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\beta}$ , und chemischen Potentiale ausgedrückt. Die chemischen Potentiale können aus der Freien Energie bestimmt werden und die Ableitung des chemischen Potentials nach der Zusammensetzung ist durch den Strukturfaktor gegeben. Das Skalenverhalten des Strukturfaktors und der Korrelationslänge bei Annäherung an den Phasenübergang kann aus RPA bzw. Renormierungsgruppentheorie bestimmt werden. Zur Bestimmung des Verhaltens des Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten bei Annäherung an den Phasenübergang muss noch das Verhalten der Onsagerkoeffizienten  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\beta}$  untersucht werden. Die Onsagerkoeffizienten  $\tilde{\alpha}$ ,  $\tilde{\beta}$ ,  $\tilde{\gamma}$  der Gleichungen (2.8) und (2.9) werden als Summe eines Hintergrundanteils (*background*), der definitionsgemäß nicht vom Phasenübergang beeinflusst wird, und einer kritischen Verstärkung (*enhancement*) geschrieben [95, 97]:

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}^b + \Delta\tilde{\alpha}, \quad \tilde{\beta} = \tilde{\beta}^b + \Delta\tilde{\beta}, \quad \tilde{\gamma} = \tilde{\gamma}^b + \Delta\tilde{\gamma} \quad (2.46)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ergibt mit der Ableitung  $\partial\mu/\partial c = S(0)$  (s. Abschnitt 2.4, mit  $\phi \approx c$ ) aus Gl. (2.12):

$$D = \frac{1}{\rho} \frac{\tilde{\alpha} + \tilde{\alpha}^b}{S(0)} = D^b + \Delta D \quad (2.47)$$

Der Strukturfaktor skaliert mit  $S(0) \sim (1 - \chi/\chi_{crit})^{-\gamma}$  (s. Abschnitt 2.4) mit  $\gamma = 1$  im Mean-Field-Bereich und  $\gamma = 1.24$  im Ising-Bereich. Für einen rein enthalpischen Wechselwirkungsparameter  $\chi \sim 1/T$ , ergibt sich für den Strukturfaktor  $S \sim \epsilon^{-\gamma}$ , mit  $\epsilon = (T - T_{crit})/T$ . Explizit lässt sich der Hintergrundanteil und die kritische Verstärkung schreiben als

$$D = D^b + \Delta D \quad \text{mit} \quad D^b = \frac{\tilde{\alpha}}{\rho} \left( \frac{\partial\mu}{\partial c} \right)_{T,p} \quad \text{und} \quad \Delta D = \frac{\Delta\tilde{\alpha}}{\rho} \left( \frac{\partial\mu}{\partial c} \right)_{T,p}. \quad (2.48)$$

Für den Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  Gl. (2.13) gelten die Gleichungen analog:

$$\begin{aligned} D_T &= D_T^b + \Delta D_T \quad \text{mit} \\ D_T^b &= \frac{1}{\rho c(1-c)} \left[ \tilde{\alpha}^b \left( \frac{\partial\mu}{\partial T} \right)_{c,p} + \tilde{\beta}^b \right] \\ \text{und} \quad \Delta D_T^b &= \frac{1}{\rho c(1-c)} \left[ \Delta\tilde{\alpha} \left( \frac{\partial\mu}{\partial T} \right)_{c,p} + \Delta\tilde{\beta} \right] \end{aligned} \quad (2.49)$$

Die Modenkopplungstheorie sagt voraus, dass nahe dem kritischen Punkt, der kritische Anteil sich wie ein Stokes-Einstein Diffusionskoeffizient verhält [97]. Für den Diffusionskoeffizienten bedeutet das

$$\Delta D = \frac{R_D k T}{6 \pi \eta \xi} \quad (2.50)$$

mit Amplitude  $R_D \approx 1$  aus der Modenkopplungstheorie und  $\eta$  Viskosität,  $\eta \sim \xi^{-z_\eta}$  mit  $z_\eta = 0.063$ . Die Korrelationslänge  $\xi$  (s. Abschnitt 2.4) skaliert bei Annäherung an den kritischen Punkt und rein enthalpischem Wechselwirkungsparameter wie  $\xi = \epsilon^{-\nu}$ , mit  $\nu = 1/2$  im Mean-Field-Bereich und  $\nu = 0.63$  im Ising-Bereich. Die kritischen Anteile von  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  sind nicht unabhängig und nach [97] durch

$$\Delta \tilde{\beta} = -(\partial \mu / \partial T)_{p,c} \Delta \tilde{\alpha} , \quad (2.51)$$

verknüpft. An dieser Stelle hat man alle notwendigen Informationen zusammen getragen, um das Verhalten des Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten bei Annäherung an den Phasenübergang zu studieren. Für den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  Gl. (2.49) folgt aus der thermodynamischen Beziehung Gl. (2.51), dass keine kritische Verstärkung bei Annäherung an den Phasenübergang stattfindet. Der Thermodiffusionskoeffizient bleibt somit vom Phasenübergang unbeeinflusst, und zeigt nur eine thermische Aktivierung,

$$D_T = D_T^b \exp(-T_A/T) . \quad (2.52)$$

Für den Diffusionskoeffizienten im Mean-Field-Bereich muss die Temperaturabhängigkeit von  $\tilde{\alpha}^b$  durch Arrhenius-Verhalten mit einer Aktivierungstemperatur  $T_A$  berücksichtigt werden. Die kritische Verstärkung ist zu vernachlässigen, und man findet durch einsetzen

$$D \approx D^b = \frac{\tilde{\alpha}^b}{S(0)} \sim \epsilon^\gamma \exp(-T_A/T) . \quad (2.53)$$

Sehr nahe am Phasenübergang liefert vor allem die kritische Verstärkung den entscheidenden Beitrag und Gl. (2.50) liefert:

$$D \approx \Delta D \sim \frac{1}{\xi^{-z_\eta} \xi} \sim \epsilon^{\nu(1+z_\eta)} \sim \epsilon^{0.67} \quad (2.54)$$

Im Mean-Field-Bereich skaliert der Diffusionskoeffizient, abgesehen von einer thermischen Aktivierung, im wesentlichen wie der inverse Strukturfaktor. Nahe am Phasenübergang, d.h. im Ising-Bereich, findet man jedoch ein vom inversen Strukturfaktor abweichendes Skalenverhalten. Enge und Köhler konnten die Änderung des Skalenverhaltens des Diffusionskoeffizienten bei Annäherung an die kritische Temperatur zeigen [41]. Für den Soret-Koeffizienten  $S_T = D_T/D$

ließen vorausgegangene Experimente [40, 41] vermuten, dass dieselbe Aktivierungstemperatur für  $D$  und  $D_T$  angenommen werden kann. Diese Vermutung konnte durch Experimente im Rahmen dieser Arbeit bekräftigt werden. Der Soret-Koeffizient skaliert im Mean-Field-Bereich somit wie der inverse Diffusionskoeffizient, bereinigt um  $T_A$ , mit:

$$S_T \sim \epsilon^{-\gamma} \quad (2.55)$$

Im Mean-Field-Bereich skaliert der Soret-Koeffizient somit wie der Strukturfaktor. Bei Annäherung an die kritische Temperatur, im Ising-Bereich, verschwindet der Diffusionskoeffizient, wodurch der Soret-Koeffizient

$$S_T \sim \epsilon^{-0.67} \quad (2.56)$$

divergiert. Dieses vom Strukturfaktor abweichende Skalenverhalten konnte ebenfalls von Enge und Köhler gezeigt werden [41].

In der Nähe eines Glasübergangs findet sich ein vollkommen verschiedenes Verhalten. Sowohl der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$ , als auch der Diffusionskoeffizient fallen stark ab. Der Soret-Koeffizient ist vom Glasübergang jedoch nicht beeinflusst [121].

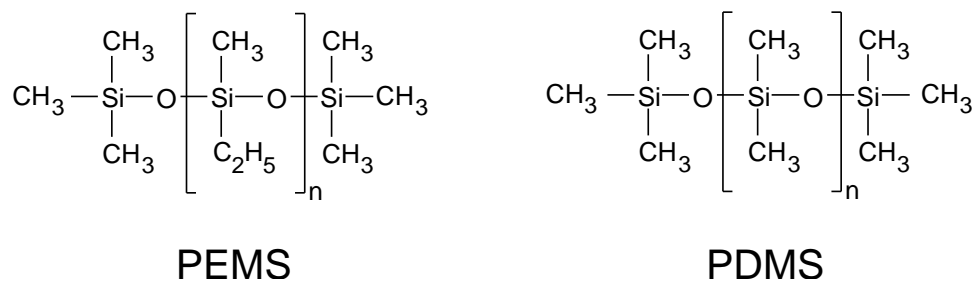




## 3 Probencharakterisierung

### 3.1 Polydimethylsiloxan und Polyethylmethyilsiloxan

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden im Wesentlichen an dem System Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polyethylmethyilsiloxan (PEMS) durchgeführt. Abbildung 3.1 zeigt die Strukturformeln der beiden Polymere. Die Polymere standen mit verschiedenen Molmassen zur Verfügung. Tabelle 3.1 zeigt einen Überblick über die verwendeten Molmassen, den Brechungsindex und die Dichte. Der Brechungsindex wurde mit einem Abbe-Refraktometer bestimmt. Die Polydispersität  $PD$  war für alle vorhandenen Polymere  $PD < 1.2$ . Das System PDMS/PEMS zeigte sich bereits in der Vergangenheit geeignet, um Thermodiffusionsprozesse zu untersuchen [40, 41]. Vor allem bei der Untersuchung mit Hilfe transients holographische Gitter sind zusätzliche [73] Anforderungen an das System zu stellen. Die Zugabe von Farbstoff ist eine notwendige Voraussetzung zur Erzeugung der Temperaturgradienten. Der Farbstoff selbst darf jedoch keine Thermodiffusion oder Photoreaktion zeigen. Sowohl in PDMS als auch PEMS ist der Farbstoff Chinizarin löslich und zeigt in diesen Polymeren keinen Signalbeitrag zur Thermodiffusion. Die Glasstemperatur  $T_g$  von PDMS ist im Bereich von  $T_g = 148 - 150$  K [98, 109], die Glasstemperatur von PEMS beträgt  $T_g = 141$  K [100], und ist für beide Polymere nahezu molmassenunabhängig im Bereich von  $M_w = 1 - 30$  kg/mol [109]. Die Experimente in dieser Arbeit wurden weit oberhalb der Glasstemperatur bei Temperaturen zwischen 270 K und 370 K durchgeführt. Somit ist kein Einfluss des Glasübergangs, wie er z.B. in Polymerlösungen gefunden wurde [121], zu erwarten. Das Polymer-



**Abbildung 3.1:** Strukturformeln von Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polyethylmethyilsiloxan (PEMS). Die Polymere sind mit Trimethylsiloxy-Endgruppen terminiert.

Polymer	Molmasse g/mol	Polymeri- sations- grad N	Poly- disper- sität $PD$	Brechungsindex $n(T [K]) = \dots$
PDMS	16398	219	1.10	$1.4116 - 3.7 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PDMS	8945	118	1.09	$1.4119 - 3.8 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PDMS	860	9	1.41	$1.4119 - 4.0 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PEMS	48100	545	1.19	$1.4347 - 3.3 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PEMS	22800	257	1.10	$1.4356 - 3.3 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PEMS	21970	248	1.14	$1.4350 - 3.3 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PEMS	15896	179	1.08	$1.4334 - 3.2 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PEMS	9161	102	1.07	$1.4342 - 3.4 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PEMS	6731	75	1.09	$1.4338 - 3.4 \times 10^{-04}(T/K - 273)$
PEMS	3556	39	1.13	$1.4336 - 3.5 \times 10^{-04}(T/K - 273)$

**Tabelle 3.1:** Molmasse, Polymerisationsgrad, Polydispersität und Brechungsindex der verwendeten Polymere. (Die Proben wurden freundlicherweise von T. Wagner, MPI Mainz zur Verfügung gestellt.)

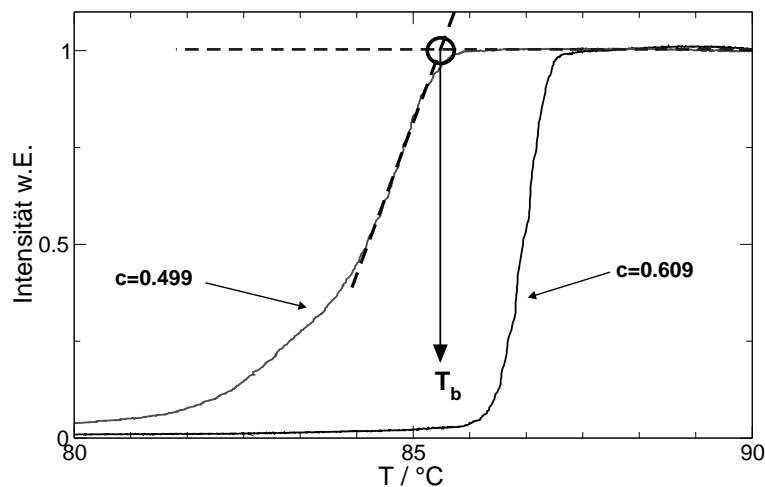
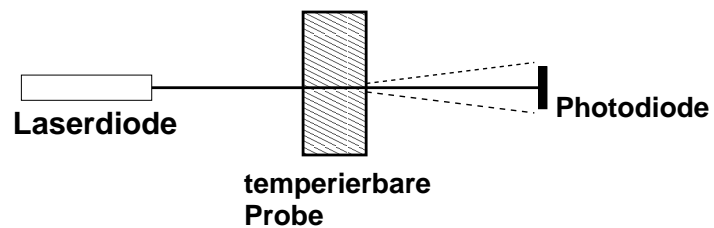
system PDMS/PEMS zeichnet sich außerdem durch eine untere Mischungslücke aus. Bei Temperaturen oberhalb der Entmischungstemperatur sind die beiden Polymere perfekt mischbar. Bei Abkühlung beginnt das System in zwei Phasen zu entmischen. Mit den zur Verfügung stehenden Molmassen war die kritische Temperatur über einen weiten Bereich von 293 K bis 360 K einstellbar.

### 3.2 Bestimmung der Entmischungstemperatur

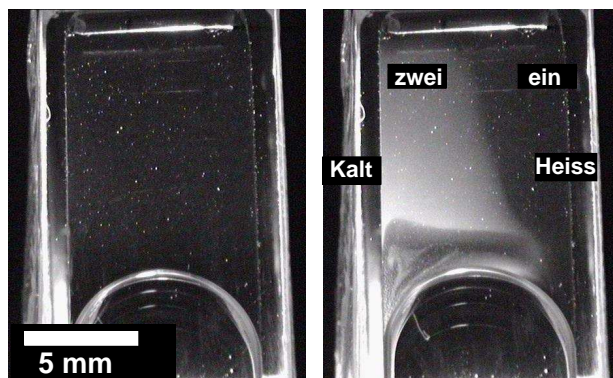
In dieser Arbeit wird an verschiedenen Stellen eine Entmischungstemperatur der Polymermischungen angegeben. Im folgenden Abschnitt wird anhand von zwei Beispielen aufgezeigt, wie diese bestimmt wurde. Zur Bestimmung wurde eine Trübungsmessung durchgeführt. Das Prinzip ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die Polymermischung befindet sich in einem Probenhalter, der mit Hilfe eines Wasserbadthermostaten temperiert wird. Die Probe wurde bei einer Temperatur bei der sie sich perfekt mischt, d.h. weit oberhalb der Entmischungstemperatur, in den Probenhalter eingesetzt. Typischerweise wurde die Probe dann mit einer Rate von  $-3 \text{ K/h}$  gekühlt. Die Intensität des Strahls einer Laserdiode, welcher durch die Probe geht, wurde in konstanten Zeitintervallen gemessen. Die Intensität ist zunächst konstant; bei Abkühlung unter die Entmischungstemperatur beginnt die Intensität am Detektor durch Streuung abzunehmen. Abbildung 3.3 zeigt den typischen Intensitätsverlauf für zwei verschiedene Mischungen. Wie zu erwarten, ist die Intensitätsabnahme durch einen schärferen Knick bei

Proben mit kritischer Zusammensetzung als bei Proben nicht-kritischer Zusammensetzung gekennzeichnet (Abb. 3.3). Um die Entmischungstemperatur  $T_b$  zu bestimmen, wurde sowohl in das Intensitätsplateau, als auch in den Intensitätsabfall eine Ausgleichsgerade angepasst. Der Schnittpunkt beider Geraden liefert die Entmischungstemperatur  $T_b$  [38]. Die so bestimmte Temperatur bestimmt die binodalen Punkte im Phasendiagramm. Im angelsächsischen werden diese Punkte auch als *cloud points* bezeichnet. Dieser Name rührt von der einsetzenden Trübung, welche in Abb. 3.4 zu sehen ist, her.

**Abbildung 3.2:** Prinzip der Trübungsmessung. Die Entmischung erzeugt eine Trübung und bewirkt eine Streuung des Lasers. Dies führt zur Abnahme der gemessenen Intensität an der Photodiode.



**Abbildung 3.3:** Intensitätsverlauf bei Abkühlung zweier Mischungen PDMS(16.4 kg/mol)/PEMS(48.1 kg/mol) mit unterschiedlicher Konzentration. Je näher die Konzentration der kritischen Zusammensetzung  $c_{crit}(\text{PDMS}) = 0.612 \text{ g/g}$ , desto schneller ist der Intensitätsabfall. An den Intensitätsverlauf für die Konzentration  $c(\text{PDMS}) = 0.499$  sind beispielhaft die Fitgeraden (gestrichelte Linien) zur Bestimmung der Entmischungstemperatur gezeigt. Der Schnittpunkt der beiden Fitgeraden ergibt die Entmischungstemperatur  $T_b$ .

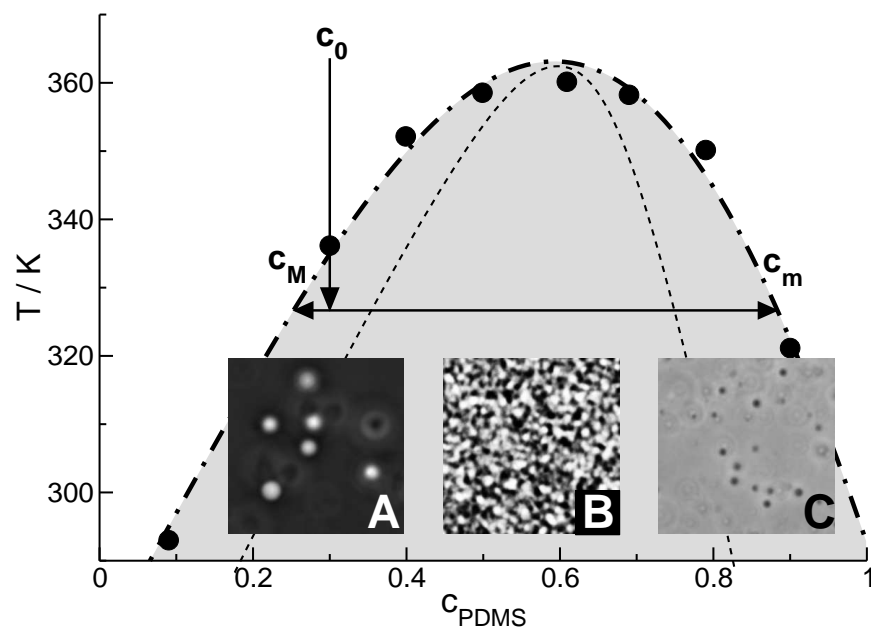


**Abbildung 3.4:** Eine Polymermischung PDMS(16.4 kg/mol)/PEMS(22.8 kg/mol) mit kritischer Zusammensetzung  $c = 0.548$  g/g in einer Küvette mit 1 mm Schichtdicke. Das linke Bild zeigt eine Aufnahme bei einer Proben temperatur oberhalb der Entmischungstemperatur. Im rechten Bild wurde die mit 'kalt' beschriftete Seite unterhalb die Entmischungstemperatur abgekühlt, die mit 'heiß' beschriftete Seite oberhalb der Entmischungstemperatur gehalten. Im linken Küvettenbereich beginnt das System zu entmischen und erscheint trübe.

### 3.3 Entmischung

Kühlt man eine Polymermischung mit einer unteren Entmischungslücke unter die Entmischungstemperatur  $T_b$ , beginnt die Probe zu entmischen. Je nach anfänglicher Zusammensetzung setzt entweder zuerst spinodale Entmischung oder Keimbildung ein [135]. Die Unterschiede dieser Entmischungsmechanismen wurden detailliert in Kapitel 2 vorgestellt. Abbildung 3.5 zeigt eine Parametrisierung der experimentell bestimmten Trübungskurve für PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol). Bei Temperaturen unterhalb der Trübungskurve beginnt das System in zwei Phasen zu separieren. Es entsteht jeweils eine Majoritätenphase  $c_M$  und eine Minoritätenphase  $c_m$ . Bild A in Abb. 3.5 zeigt, wie sich nach dem Abkühlen einer zunächst homogenen Mischung mit  $c_0 = 0.3$  helle Tropfen bilden. Diese sind durch die Verwendung von Phasenkontrastmikroskopie als Minoritätenphase  $c_m$  mit einem höheren Anteil an PDMS, als die Umgebung, zu identifizieren. Analog bilden sich dunkle Tropfen bei einer Ausgangskonzentration von  $c_0 = 0.9$  (Bild C in Abb. 3.5). Die Minoritätenphase ist jetzt PEMS-reicher als die Umgebung, und sie erscheint somit durch den höheren Brechungsindex dunkler als die Umgebung. Das zeitliche Anwachsen der Tropfen kann in drei Stadien eingeteilt werden [29, 135, 142]. Dies wurde bereits in Abschnitt 2.7.3 erläutert.

Deutliche Unterschiede zeigen sich in Bild B. Der dominierende Entmischungsmechanismus ist hier spinodale Entmischung. Die ursprüngliche Konzentration



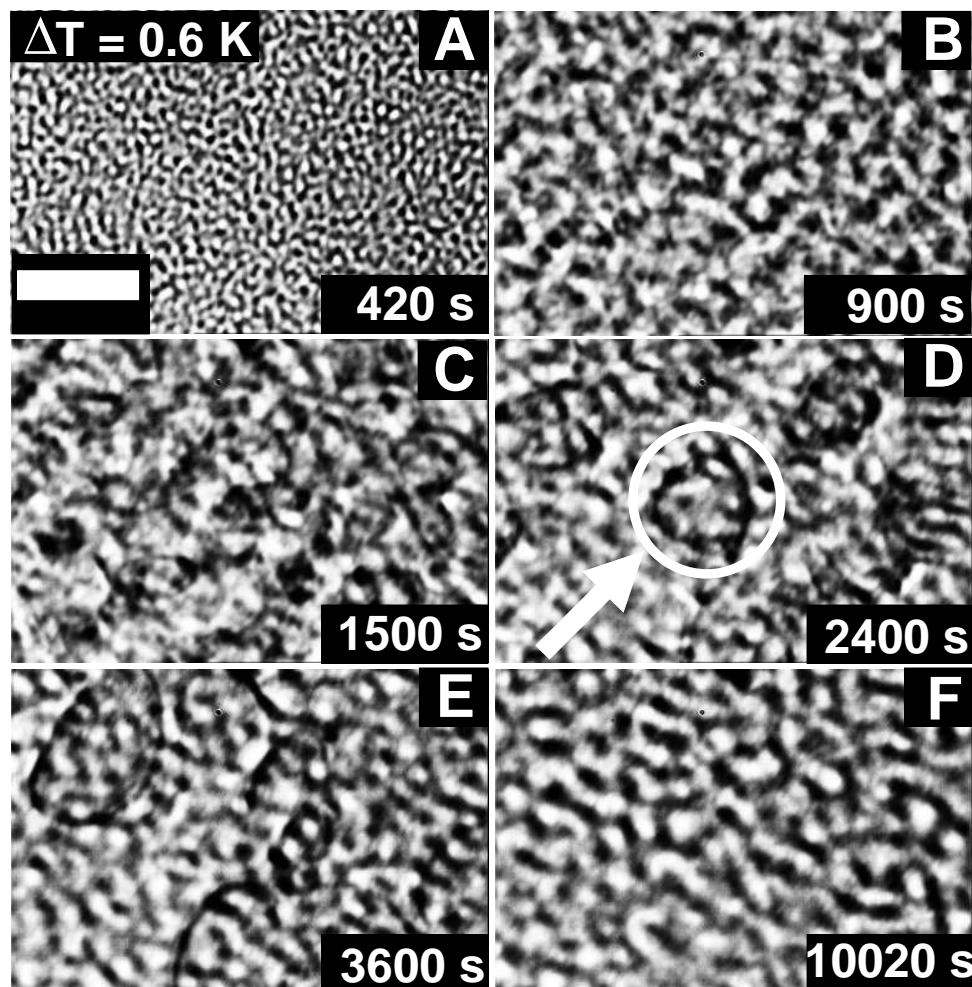
**Abbildung 3.5:** Experimentell bestimmte Trübungskurve (Strichpunktlinie) von PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol) mit angedeutetem spinodalem Bereich (gestrichelte Linie). Nach einem Temperaturquench mit anfänglicher Zusammensetzung  $c_0$  entstehen zwei Phasen: Eine Majoritätenphase  $c_M$  und eine Minoritätenphase  $c_m$ . Bild A zeigt ein Phasenkontrastbild der entstehenden Keime für  $c_0 = 0.3$  g/g. Die hellen Tropfen zeigen die entstehende Minoritätenphase  $c_m$ . Bild B zeigt die Situation der spinodalen Entmischung für die kritische Zusammensetzung  $c_0 = 0.6$  g/g. Bild C zeigt den Fall für  $c_0 = 0.9$  g/g, hier sind die entstehenden Tropfen PEMS-reicher und erscheinen deshalb dunkel. Der Bildausschnitt für jedes Bild entspricht  $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ .

entspricht hier der kritischen Zusammensetzung. Kühlt man eine Probe mit kritischer Zusammensetzung unter die kritische Temperatur ab, beginnt die Probe sofort zu entmischen. Die charakteristische Längenskala  $q_m^{-1}$ , wächst zunächst linear mit der Zeit [54]. Zu späteren Zeiten erwartet man ein Wachstum  $q_m \propto t^{-1/3}$ . Diese Skalengesetze gelten für die Entmischung bei zwei Phasen. In der Realität ist aber meist mindestens eine weitere Phase präsent [17]. Dies kann z.B. die Grenzfläche Gas-Flüssigkeit sein, oder die Küvettenglasfläche. Befindet sich das Polymersystem in der Nähe eines kritischen Punktes, dann tritt eine Benetzung der Glaswand auf. Benetzung, in der angelsächsischen Literatur *wetting* genannt, bedeutet, dass sich aufgrund von kurzreichweitigen Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine Phase bevorzugt an der Oberfläche anlagert [147]. Im Folgenden soll die spinodale Entmischung des Polymersystems PDMS/PEMS nach einem Temperaturquench untersucht werden.

### 3.3.1 Spinodale Entmischung von PDMS/PEMS

Um die spinodale Entmischung der Polymermischung PDMS/PEMS zu beobachten, wurde eine Probe PDMS(16.1 kg/mol) und PEMS(22.8 kg/mol) mit einer kritischen Konzentration  $c_0 = 0.536 \text{ g/g}$  in eine 200  $\mu\text{m}$  Quarzglasküvette gefüllt. Die kritische Temperatur beträgt  $T_c = 310.4 \text{ K}$ . Die horizontal gelagerte Probe wurde dann durch einen Temperaturquench um  $\Delta T = 0.6 \text{ K}$  unter die kritische Temperatur gekühlt, und die Entmischung im Mikroskopaufbau (Hellfeld) beobachtet. In Abb. 3.6 ist die zeitliche Entwicklung der Entmischung über ca. drei Stunden dargestellt. Zu Beginn bei  $t = 420 \text{ s}$  ist ein charakteristisches spinodales Entmischungsmuster deutlich zu erkennen. Die Domänen vergrößern sich kontinuierlich bis  $t = 1500 \text{ s}$ . Zur Zeit  $t = 2400 \text{ s}$  erreichen einige Domänen bereits eine Größe von bis zu 50  $\mu\text{m}$ . Diese wachsen weiter ( $t = 3600 \text{ s}$ ) und man erkennt, dass sich unter diesen großen Domänen eine Struktur mit kleinerer Längenskala verbirgt. Erst wenn die schnell wachsenden Domänen groß genug sind, wird der Blick auf die Entmischung im Bulk ermöglicht. Die schnell wachsenden Domänen können als Oberflächenbenetzung interpretiert werden.

Um diese augenscheinliche Vermutung zu manifestieren, muss die charakteristische Längenskala des Entmischungsmuster bestimmt werden. Die charakteristischen Längenskalen  $q_m^{-1}$  sind durch die Maxima des Strukturfaktors  $S(q)$  gegeben. Zur Bestimmung des Strukturfaktors stehen im Prinzip zwei Methoden zur Verfügung. Durch Lichtstreuung kann der Strukturfaktor direkt im  $q$ -Raum gemessen werden, oder man führt eine Fouriertransformation der Mikroskopbilder aus dem Realraum durch. Dass beide Methoden im Resultat übereinstimmen, wurde von Guenoun et al. [58] gezeigt.



**Abbildung 3.6:** System PDMS(16.4 kg/mol) und PEMS(22.8 kg/mol) mit  $c(\text{PDMS})=0.536 \text{ g/g}$  in einer  $200 \mu\text{m}$  Küvette bei einer Temperatur  $\Delta T = 0.6 \text{ K}$  unter der Entmischungstemperatur. Die Bilder A bis F zeigen die zeitliche Entwicklung des Entmischungsmusters. Die verstrichene Zeit seit dem Abschrecken ist in den Bildern in Sekunden angegeben. In Bild D ist zur Verdeutlichung ein zusammenhängender Bereich markiert, welcher einer entmischenden Domäne an der Oberfläche entspricht. Der weiße Balken in Bild A entspricht einer Länge von  $50 \mu\text{m}$

### 3.3.2 Bestimmung der charakteristischen Längenskala

Für die Bestimmung der charakteristischen Längenskala  $q_m^{-1}$  wurde in dieser Arbeit die Methode der Fouriertransformation der Bilder gewählt. Die aufgenommenen Bilder wurden zuerst auf eine Größe von  $512 \times 512$  Pixel zugeschnitten. Um den Kontrast zu verbessern, wurde der mittlere Grauwert bestimmt und vom Bild subtrahiert. Grauwerten größer als 0 wurde der Wert 1 zugewiesen, Grauwerten kleiner als 0 der Wert  $-1$ . Mit diesem Datensatz wurde dann eine 2-D Fouriertransformation [140] durchgeführt. Für jeden Datenpunkt erhält man eine imaginäre Zahl  $\tilde{z}(k_i)$  zur jeweiligen Wellenlänge  $k_i$ . Der Strukturfaktor  $S(k)$  ergibt sich durch zirkuläres Mitteln zu,

$$S(k) = \frac{1}{n} \sum_{k_i} \frac{|\tilde{z}(k_i)|^2}{512^2} \quad \text{mit } k < k_i \leq k + \delta k \text{ und } n \text{ Anzahl der } k_i. \quad (3.1)$$

Die Ringbreite  $\delta k$  beträgt  $\delta k = 1/256$ . Um diese noch dimensionslose Länge in eine reale Länge  $q$  umzurechnen, muss die Vergrößerung  $V$  des Mikroskops bekannt sein. Für die gezeigte Bildserie (Abb. 3.6) gilt  $10 \text{ px} \hat{=} 2.3 \mu\text{m}$  und damit  $V = 0.23 \mu\text{m}/\text{px}$ . Hieraus ergibt sich  $q$  zu:

$$q = 2\pi \frac{k}{V} \quad (3.2)$$

Der Strukturfaktor  $S(q)$  zu verschiedenen Zeiten kann durch eine empirische Funktion,

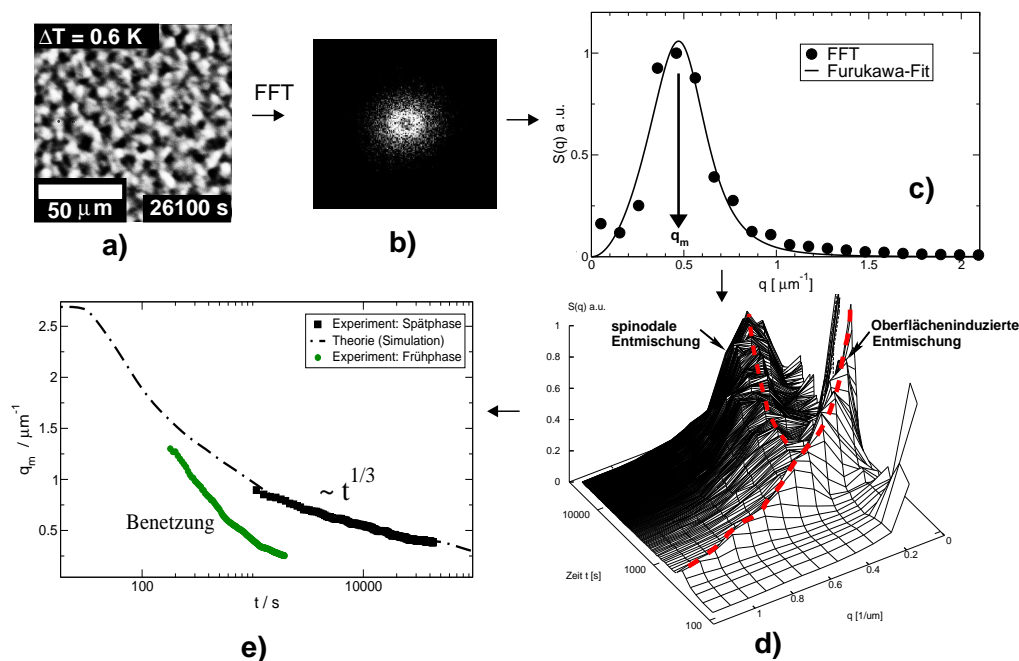
$$S(q) = S_0 \frac{(q/q_m)^2}{3 + (q/q_m)^8}, \quad (3.3)$$

angepasst werden, welche 1985 von Furukawa vorgestellt wurde [49].  $S_0$  gibt die Amplitude in willkürlichen Einheiten und  $q_m$  die Lage des Maximums an. Die Lage des Maximums entspricht der vorherrschenden Längenskala im entmischenden System. Abbildung 3.7 zeigt eine Übersicht, wie aus einem Mikroskopbild die Fouriertransformation berechnet wird und anschließend der Strukturfaktor und die charakteristische Längenskala bestimmt wird. Der 3D-Plot in Abb. [3.6(d)] zeigt die zur Abb. 3.6 gehörende zeitliche Entwicklung des Strukturfaktors. Wie in den Mikroskopbildern, erkennt man auch hier einen schnellen Prozess, dessen Anwachsen bis zu einer Zeit  $t \approx 4000 \text{ s}$  beobachtet werden kann. Der beobachtete Bildausschnitt ( $\approx 150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ) ist dann kleiner als die Domänengröße ( $\hat{=} 2\pi/q$ ) der Benetzung und kann daher nicht weiter beobachtet werden. Nachdem die Sicht auf die Vorgänge im Bulk möglich wird, zeigt sich ein zweiter Prozess, welcher für kurze Zeiten ( $t < 3000 \text{ s}$ ) von der Benetzung verdeckt wurde. Die zeitliche Entwicklung der Entmischung im Bulk geschieht langsamer als die an der Oberfläche. Selbst nach über drei Stunden ist die Domänengröße noch kleiner als  $150 \mu\text{m}$ . Die Position  $q_m$  der Maxima des



Strukturfaktors zu verschiedenen Zeiten ist in Abb. [3.6(e)] gezeigt. Zusammen mit den experimentellen Daten ist auch der theoretische Verlauf gezeigt. Der theoretische Verlauf stammt aus einer Simulation der Cahn-Hilliard-Gleichung (siehe Kapitel 2). Hervorzuheben ist hier, dass der langsame Prozess mit dem aus der Theorie gewonnenen Skalenverhalten übereinstimmt. Über das gesamte experimentelle untersuchte Zeitfenster zeigt sich das für spinodale Entmischung charakteristische Skalengesetz von  $q \propto t^{-1/3}$ .

Oberflächeninduzierte Entmischung und der zugehörige Strukturfaktor wurde bereits in der Literatur mit Lichtstreuung untersucht [150]. Die für das System PDMS/PEMS gefundenen Ergebnisse, stimmen mit dem in der Literatur beschriebenen System Polyisopren und Polyethylen-propylen qualitativ überein [150]. Vor allem die Übereinstimmung der numerischen Simulation zeigt, dass sich das System PDMS/PEMS als Modellsystem eignet. Dies stellt eine wesentliche Voraussetzung dar, um Thermodiffusion im Zweiphasengebiet zu untersuchen. Wie in Kapitel 2.7 dargestellt, wird dem Soret-Effekt im Zweiphasengebiet durch eine Erweiterung der Cahn-Hilliard Gleichung um einen Thermodiffusionsterm Rechnung getragen. Diese Erweiterung macht für das System PDMS/PEMS nur Sinn, wenn die „ungestörte“ Entmischung durch die Cahn-Hilliard-Gleichung richtig beschrieben wird. Die Experimente zur Entmischung zeigten, dass dies in der Tat der Fall ist, und geben zusätzlich ein Zeitfenster an, in dem tatsächlich die Entmischung im Bulk beobachtet werden kann.



**Abbildung 3.7:** Übersichtsdiagramm zur Bestimmung der charakteristischen Längenskala. Zuerst wird eine 2D-Fouriertransformation (b) des Mikroskopbildes (a) durchgeführt. Durch zirkuläres Mitteln erhält man den Strukturfaktor  $S(q)$  zur entsprechenden Zeit (c). (d) zeigt den Strukturfaktor zu verschiedenen Zeiten. Man erkennt zwei Prozesse. Plottet man die charakteristische Längenskala  $q_m$  gegen die Zeit, so zeigt sich eine Übereinstimmung der spinodalen Entmischung mit der Theorie (Strichpunktlinie) (e). Ein zweiter schneller Prozess zeigt die oberflächeninduzierte Entmischung.

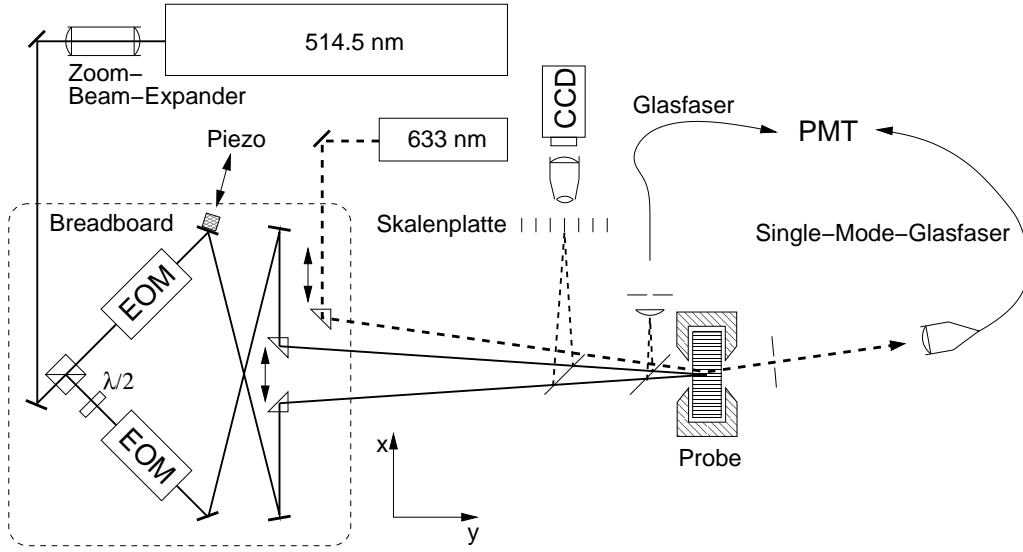
## 4 Aufbau und Kontrastverfahren

### 4.1 Übersicht

In diesem Kapitel werden die wesentlichen in dieser Arbeit benutzten experimentellen Aufbauten beschrieben. Zuerst wird die Technik der transienten holographischen Gitter (TDFRS) zur Messung von Diffusions- und Thermoeffusionskoeffizienten kurz vorgestellt. Im zweiten Teil wird detailliert der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Mikroskopaufbau beschrieben. Im Anschluss daran werden Details zur Bildentstehung im Mikroskop diskutiert.

### 4.2 Transiente holographische Gitter

Um Thermoeffusion zu messen, muss ein Temperaturgradient erzeugt werden. Hierzu existieren verschiedene Messmethoden wie Thermogravitationssäulen [117] oder optische Methoden wie thermische Linsen (*thermal lensing*) [125, 143] und Strahlbeugung (*beam deflection*) [53, 63, 114]. In dieser Arbeit wurde die Methode der transienten holographischen Gitter verwendet. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [39, 74, 151]. Es handelt sich hierbei um eine rein optische Methode. Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Skizze der experimentellen Realisierung. Zwei Laserschreibstrahlen (Ar-Ionen Laser, Spectra Physics  $\lambda = 515 \text{ nm}$ ), werden in der Probe zur Interferenz gebracht und erzeugen das holographische Gitter. Durch Variation des Winkels zwischen den Schreibstrahlen, kann ein Gitterstrichabstand  $d$  mit einem zugehörigen Gittervektor  $q = (2\pi/d)$  zwischen  $d = 2 \mu\text{m}$  und  $d = 20 \mu\text{m}$  variabel eingestellt werden. Die Probe selbst ist mit einer geringen Menge Farbstoff Chinizarin versetzt und wird dadurch an den Stellen konstruktiver Interferenz lokal geheizt. Zunächst bildet sich ein Brechungsindexgitter aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex ( $\partial n/\partial T$ ) aus. Thermoeffusion sorgt für eine Konzentrationsverschiebung, und somit aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex ( $\partial n/\partial c$ ) für eine weitere Brechungsindexgittermodulation. Der zeitliche Aufbau der beiden Brechungsindexgitter kann mit Hilfe eines Leselasers ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ ) beobachtet werden. Das thermische Signal baut sich mit einer Zeitkonstante  $\tau_{th}$  auf, das Konzentrationssignal mit einer Zeitkonstante von  $\tau_{con}$ . Der Leselaser trifft, da es sich um dicke Gitter handelt [72], im Bragg-Winkel auf das Gitter und die am Gitter gebeugte Intensität wird mit Hilfe eines Photomultipliers detektiert.



**Abbildung 4.1:** Schematische Skizze des verwendeten Aufbaus zur Messung von Diffusions- und Thermoeffizienten mit Hilfe transienter holographischer Gitter. Skizze freundlicherweise von G. Wittko zur Verfügung gestellt.

Zur Verbesserung des Signals, insbesondere zur Unterdrückung des inkohärenten Hintergrunds, wird ein heterodynes Messschema angewandt. Hierzu ist es notwendig das Gitter zu invertieren; dies wird im Aufbau durch Drehung der Polarisation mit Hilfe von Elektro-optischen Modulatoren und Änderung der Wegstrecke mit Hilfe eines Piezo-Spiegels realisiert. Aus den abgebeugten Intensitäten für jede Gitterstellung berechnet sich die heterodyne Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  [74]. An dem zeitlichen Verlauf der heterodynen Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  kann für den Fall  $\tau_{th} \ll \tau_{con}$  die Arbeitsgleichung [39, 74]

$$\frac{\zeta_{het}(t)}{\zeta_{het}(\infty)} = 1 - \exp(-t/\tau_{th}) - \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} S_T c (1 - c) (1 - \exp(-t/\tau_{con})) \quad (4.1)$$

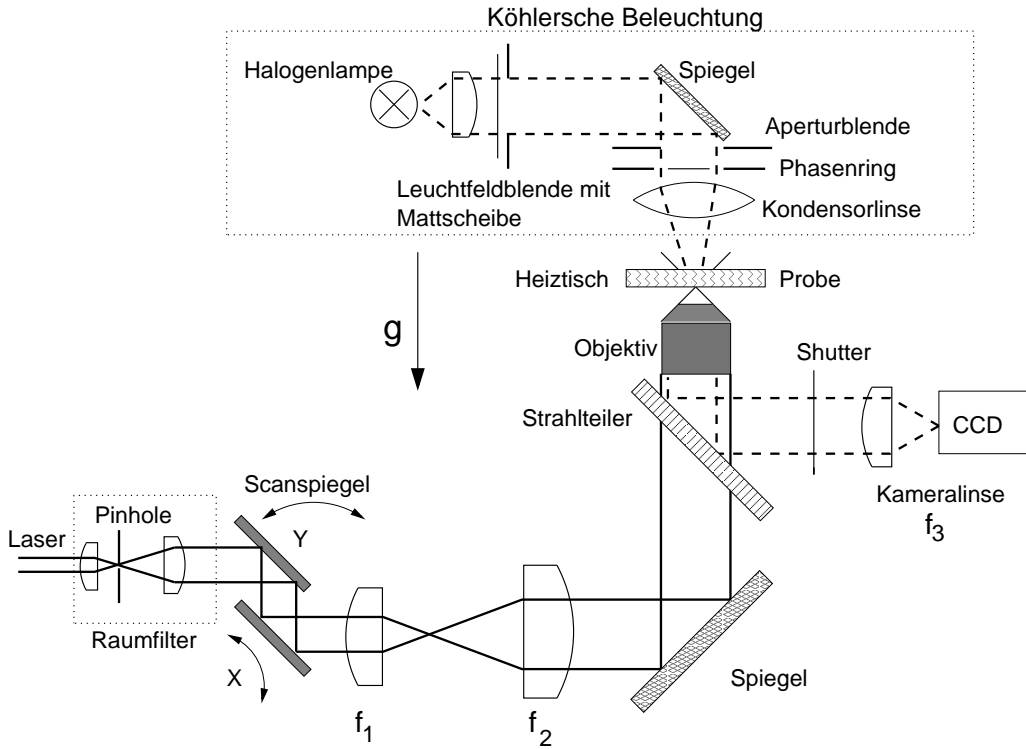
angepasst werden.  $c$  ist die Konzentration (Massenbruch) der Komponente für die der Soret-Koeffizient angegeben wird. Die thermische Diffusivität  $D_{th}$  berechnet sich dann zu:

$$D_{th} = \frac{1}{\tau_{th} q^2} \quad (4.2)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist durch

$$D = \frac{1}{\tau_{con} q^2} \quad (4.3)$$

bestimmt. Der Thermoeffizient ist durch  $D_T = S_T \cdot D$  gegeben. Die Kontrastfaktoren wurden mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers bzw. eines



**Abbildung 4.2:** Schematische Skizze des Mikroskop-Aufbaus. Die gestrichelte Linie zeigt den Lichtweg der Halogenlampe, die durchgezogene Linie den Lichtweg des Laserstrahls.

Interferometers bestimmt [151]. Der Soret-Koeffizient kann erst dann aus  $\xi_{het}$  bestimmt werden, wenn die gebeugte Intensität einen Plateauwert erreicht hat. Die typische Zeitkonstante  $\tau_{con}$  hierfür, und damit die Messzeit für ein System, ist durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  und den Gitterstrichabstand determiniert. Einerseits nimmt zwar das Signal-Rausch-Verhältnis mit zunehmendem Gitterstrichabstand quadratisch zu, leider aber auch die charakteristische Zeitkonstante. Aufgrund der teilweise sehr kleinen Diffusionskoeffizienten bei Polymermischungen ( $D \approx 0.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) ist es notwendig kleine Gitterstrichabstände einzustellen, weil sich der Aufbau nur für Zeiten  $t < 100 \text{ s}$  als stabil erweist [39]. Typische Gitterstrichabstände betrugen  $4 - 5 \mu\text{m}$ . Bei Annäherung an den Phasenübergang mussten Gitterstrichabstände bis zu  $2.2 \mu\text{m}$  eingestellt werden. Durch das vollautomatische Wiederholen einzelner Messzyklen konnte das Rauschen dann durch Mittelung verkleinert werden.

### 4.3 Mikroskop und Scan-Aufbau

Wie bereits oben beschrieben, existieren zur Messung von Thermodiffusionskoeffizienten verschiedene etablierte Messmethoden. Bisher gibt es aber nur vereinzelt Experimente mit denen der Soret-Effekt im Mikroskop direkt beobachtet wird. Braun und Mitarbeiter verwendeten markierte Kolloide, um deren Fluoreszenz im Mikroskop zu beobachten [35, 36]. Sakurai und Mitarbeiter [111, 128] benutzten ein Phasenkontrastmikroskop, um eine Polymerlösung zu studieren. Sie heizten ihre Zelle von unten, um Soret-getriebene Konvektion zu studieren. Das Ziel des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Aufbaus ist es, beliebige Konzentrationsmodulationen, verursacht durch Thermodiffusion, in der Größe von wenigen Mikrometern mit einem fokussierten Laser zu erzeugen und gleichzeitig zu beobachten.

Um Konzentrationsmodulationen sichtbar zu machen, wurde ein Phasenkontrastmikroskop aufgebaut. Das Mikroskop wurde vor allem im Hinblick auf die Möglichkeit der zusätzlichen Einkoppelung eines (Schreib-)Lasers (Diodengepumpter frequenzverdoppelter Scheibenlaser, ELS,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ ,  $P = 2 \text{ W}$ ) und der Proben temperierung konzipiert. Abbildung 4.2 zeigt eine schematische Skizze des Aufbaus. Zunächst wird mit Hilfe eines Raumfilters die Strahlqualität des Lasers ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) verbessert. Zwei Spiegel, auf Galvanometer Scanner, befinden sich in einer zur Fokalebene konjugierten (konfokalen) Ebene in der Probe. Die Brennweiten der Linsen bester Form ( $f_1 = 30 \text{ mm}$  und  $f_2 = 150 \text{ mm}$ ), welche das telezentrische System bilden, sind so gewählt, dass die hintere Brennebene des Objektivs voll durch den Laserstrahl ausgeleuchtet wird. Die Abstände Spiegel - Linse ( $f_1$ ) und Linse ( $f_2$ ) - Objektiv sind so eingestellt, dass der Scan-Spiegel in die hintere Brennebene des Objektivs abgebildet wird. Durch diese Anordnung ist einerseits eine volle Ausnutzung der numerischen Apertur des Objektivs gewährleistet, und andererseits kann der Laserfokus ohne Verlust der Strahlqualität, je nach verwendetem Objektiv, bis zu  $200 \mu\text{m}$  in der Probenebene bewegt werden. An der Probe steht eine maximale Laserleistung von  $100 \text{ mW}$  zur Verfügung. Die Scanfrequenz der Spiegel kann variabel bis zu  $30 \text{ Hz}$  erhöht werden. Durch eine Steuerspannung können die Scan-Spiegel jedes beliebige zweidimensionale Muster abrastern (siehe Kapitel 7). Als Objektive standen verschiedene Olympus Phasenkontrastobjektive mit großem Arbeitsabstand und einer Deckglaskorrektur von  $1 \text{ mm}$  zur Verfügung. Im einzelnen waren dies ein 10-fach Objektiv (N.A. 0.25), ein 20-fach Objektiv (N.A. 0.4) und ein 40-fach Objektiv (N.A. 0.55). Die Objektive befinden sich auf einer Piezo Höhenverstellung (Mipos, piezosystem jena). Damit kann die Fokalebene der Objektive sehr präzise ( $< 1 \mu\text{m}$ ), reproduzierbar und automatisch eingestellt werden. Dies ermöglicht es, die Fokalebene stets genau in die Probenmitte zu legen. Der Probenhalter kann wahlweise durch einen integrierten Wasserkreis-

lauf oder elektrisch mit Heizpatronen und PID-Regelkreis auf Temperaturen zwischen 5 °C und 90 °C geregelt werden. Die Probertemperatur wird in Proben­nähe mit Hilfe eines Pt100-Elements (1/3 DIN B) bestimmt. Der Wasserkreislauf kann abgetrennt und das Wasserbad auf die gewünschte Temperatur eingestellt werden, während die Probe elektrisch auf der gewünschten Temperatur gehalten wird. Durch Anschließen des vortemperierten Wasserbads ist es dann möglich die Probe abzuschrecken. Der Vorteil der elektrischen Heizung ist vor allem das Fehlen jeglicher Vibrationen. Für eine Messserie wurde typischerweise die Temperatur schnell mit dem Wasserkreislauf angefahren, und dann mit der Elektro-Heizung konstant gehalten.

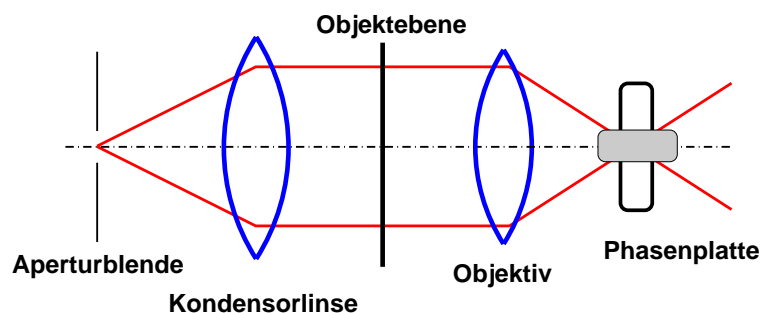
Um die Vorgänge in der Probe zu beobachten, wird eine Köhlersche Beleuchtung verwendet [5, 11]. Mit Hilfe dieses Beleuchtungsverfahrens ist eine homogene, nur auf den zu beobachtenden Bereich beschränkte, Beleuchtung möglich. Der eingesetzte Kondensor (Olympus IX-ULWCD) ermöglicht dann durch Verwendung verschiedener Aperturblenden ein einfaches Umschalten zwischen Hellfeld und Phasenkontrast. Als Beleuchtungsquelle dient eine 100W Halogenlampe (Osram, Xenophot), deren Licht durch einen Lichtwellenleiter hinter der Kollektorlinse platziert werden kann. Eine Mattscheibe zwischen Kollektorlinse und Leuchtfeldblende erhöht nochmals die Homogenität der Lichtquelle. Das Licht aus der Fokalebene (in der Probe) bildet nach dem Objektiv ein paralleles Strahlbündel, das durch einen Strahlteilerwürfel auf eine weitere Linse ( $f_3 = 300 \text{ mm}$ ) gelenkt wird. Diese Linse bildet dann die Probe auf eine CCD-Kamera (Pixelfly, PCO) ab. Der Laserstrahl selbst ist während der Bildaufnahme durch einen Verschluss direkt vor dem Laser abgeblockt. Um die Kamera vor direktem Laserlicht während des Schreibens zu schützen, wird der Verschluss der Kamera nur zur Bildaufnahme geöffnet.

## 4.4 Kontrastverfahren

Ziel des Mikroskopaufbaus ist es Konzentrationsmodulationen im Mikrometerbereich sichtbar zu machen. Konzentrationsmodulationen der untersuchten Polymermischungen sind in der Terminologie der Mikroskopie Phasenobjekte. Reine Phasenobjekte sind dadurch gekennzeichnet, dass sie das transmittierte Licht nicht absorbieren, sondern nur dessen Phase  $\phi$  verschieben. Die Phasenverschiebung  $\phi$  ist gegeben durch:

$$\phi = \frac{d\Delta n}{\lambda} 2\pi \quad (4.4)$$

$d$  ist die Dicke des Objekts,  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Lichtes und  $\Delta n$  der Brechungsindexunterschied zwischen Objekt und Umgebung. Kleine Phasenobjekte bleiben somit zunächst im reinen Hellfeld Mikroskop unsichtbar. Um Phase-



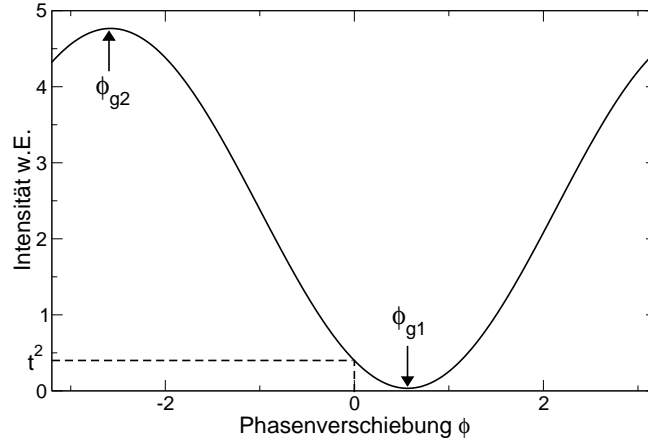
**Abbildung 4.3:** Vereinfachtes Prinzip des positiven Phasenkontrasts. Das direkte Licht (0te Ordnung) wird in der hinteren Brennebene des Objektivs durch eine Phasenplatte um  $-\pi/2$  in der Phase verschoben. Die Größe der Phasenplatte entspricht dem Bild der Aperturblende.

nobjekte sichtbar zu machen gibt es verschiedene Techniken. Die wichtigsten Mechanismen zur Bildentstehung werden deshalb nachfolgend beschrieben.

#### 4.4.1 Bildentstehung im Mikroskop nach Abbe

Die Theorie zur Bildentstehung im Mikroskop wurde von E. Abbe (1840 bis 1905) entwickelt. Sie besagt, dass das Bild im Mikroskop durch Interferenz des direkten und gebeugten Licht entsteht. Durch Abbes Theorie war es möglich die optische Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit von Wellenlänge und verwendeten Aperturen, zu bestimmen [5]. In der hinteren Brennebene des Objektivs entsteht die Fouriertransformierte des beobachteten Objekts. Die Leistungsfähigkeit des Systems hängt von der Anzahl der betrachteten Fourierkomponenten ab. Je höher die Apertur des Objektivs, und damit die Anzahl der Fourierkomponenten die zur Bildentstehung beitragen, desto besser ist die Auflösung. Desweiteren kann durch Manipulationen in der Fourierebene das resultierende Bild verändert werden. Bei der sog. schiefen Beleuchtung werden z.B. alle positiven Fourierkomponenten unterdrückt und nur die negativen können zum endgültigen Bild beitragen. Bei der Dunkelfeldmethode wird die sehr helle nullte Ordnung (direktes Licht, welches keine Objektinformation beinhaltet) unterdrückt und nur die, im Allgemeinen schwachen, höheren Ordnungen interferieren zum Bild. Sowohl Dunkelfeld als auch schiefe Beleuchtung sind bereits geeignet Phasenobjekte darzustellen, jedoch mit unterschiedlichen Nachteilen behaftet. Streulicht an Kondensorlinsen ist sehr schwer zu unterdrücken und verfälscht somit das Bild im Dunkelfeld. Bei der schiefen Beleuchtung erscheint das resultierende Bild reliefartig und der entstehende 3-D Effekt erschwert die Bildinterpretation.





**Abbildung 4.4:** Objektintensität nach Gl. 4.8 für  $p = 1$  und  $t^2 = 0.4$  für Phasenobjekte zwischen  $-\pi$  und  $\pi$ .

#### 4.4.2 Phasenkontrast

Im Jahre 1932 erweiterte Frits Zernike die Idee der Manipulation in der Objektbrennebene. Für die Entwicklung der Phasenkontrastmikroskopie wurde er im Jahre 1953 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Eine Phasenplatte in der hinteren Brennebene des Objektivs, dessen Größe und Form der Abbildung der Kondensoraperturbblende entspricht, bewirkt eine Phasenverschiebung des direkten Lichts um  $\pi/2$  bei negativen Phasenkontrast oder  $-\pi/2$  bei positiven Phasenkontrast (Abb. 4.3). Die Wirkung der Phasenplatte kann man sich einfach veranschaulichen. Sei  $E_0$  die einfallende Lichtwelle mit Frequenz  $\omega$ ,  $\phi$  die Phasenverschiebung durch das Objekt, dann ergibt sich die Lichtwelle  $E_{PM}$  hinter dem Objekt zu [65]:

$$E_{PM} = E_0 \sin[\omega t + \phi] = E_0 \sin[\omega t] \cos \phi + E_0 \cos[\omega t] \sin \phi \quad (4.5)$$

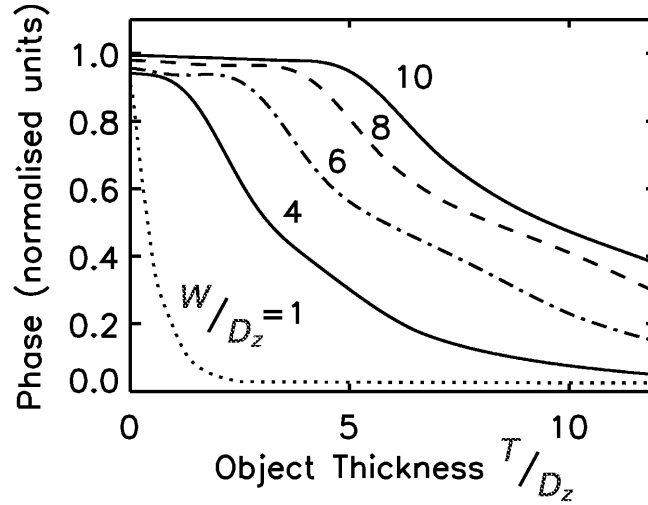
Beschränkt man sich zunächst auf kleine Phasenverschiebungen, so wird Gl. (4.5) zu:

$$E_{PM} = E_0 \sin[\omega t] + E_0 \phi \cos[\omega t] \quad (4.6)$$

Eine Phasenverschiebung um  $\pi/2$  bewirkt dann eine Umwandlung der phasenmodulierten Lichtwelle  $E_{PM}$  in eine Amplitudenmodulierte Lichtwelle  $E_{AM}$ .

$$E_{AM} = E_0[1 + \phi] \sin[\omega t] \quad (4.7)$$

In der heutigen Mikroskopie ist vor allem der positive Phasenkontrast, d.h. eine Phasenverschiebung um  $-\pi/2$ , verbreitet. Objekte mit kleinerem Brechungsindex als das umgebende Medium erscheinen bei dieser Technik hell auf dunklem Grund. Die tatsächliche Helligkeit von Objekten ist in der Realität jedoch komplexer als Gl. (4.7) suggeriert. Hopkins zeigte 1953, dass z.B. die Beschränkung



**Abbildung 4.5:** Abbildung aus [4]. Gezeigt ist die rekonstruierte Phase in Abhängigkeit des Verhältnisses von Objektstärke  $T$  und Objektbreite  $W$ , bei verschiedenen Schärfentiefen  $D_z$ . Die Schärfentiefe ist durch die numerische Apertur des Objektivs und der verwendeten Lichtwellenlänge bestimmt. Die Phase kann nur bei dünnen Objekten korrekt rekonstruiert werden.

auf kleine Phasendrehungen nicht streng notwendig ist [68]. Desweiteren schwächen Phasenplatten zur Kontrastverbesserung das transmittierte Licht zusätzlich ab. Reale Objekte sind zudem oft keine reinen Phasenobjekte und absorbieren einen Teil des Lichts. Ein verbesserter Ausdruck für die Bildintensität  $I_{obj}$ , der diesen Punkten gerecht wird, ist gegeben durch [5]:

$$I_{obj} = 1 + p^2 + t^2 - 2p(\cos \phi + t \sin \phi) \quad (4.8)$$

Mit  $p^2$  Transmittivität des Objekts ( $p = 1$  entspricht einem reinem Phasenobjekt) und  $t^2$  Transmittivität der Phasenplatte ( $t^2 \approx 0.4$  für verwendete Objektive). Betrachtet man den Fall von positiven Phasenobjekten (d.h.  $\phi > 0$ ), dann erscheinen diese bis zu einem Grenzwinkel  $\phi_{g1}$  dunkler als die Umgebung (Abb. 4.4). Nimmt die Phasenverschiebung weiter zu tritt eine Invertierung ein und die Objekte erscheinen heller. Für negative Phasenobjekte, d.h. Objekte deren Brechungsindex kleiner als der der Umgebung ist, tritt ab einem Grenzwinkel  $\phi_{g2}$  eine Intensitätsabnahme ein. Für Phasendrehungen  $\phi$  zwischen  $\phi = 0$  und dem Grenzwinkel  $\phi_{g2} \approx \pi$  nimmt die Intensität nahezu linear mit der Phasendrehung zu. Man kann daher bei Objekten, die ausreichend klein sind, aus der Intensitätsänderung direkt auf die Phasenverschiebung schließen.

Bei größeren oder komplexeren Objekten treten jedoch hinsichtlich der Interpretation weitere Schwierigkeiten auf. Die geometrische Form beeinflusst ebenfalls die beobachtete Intensität. Abbildung 4.5 zeigt einen Plot aus der Veröffentli-

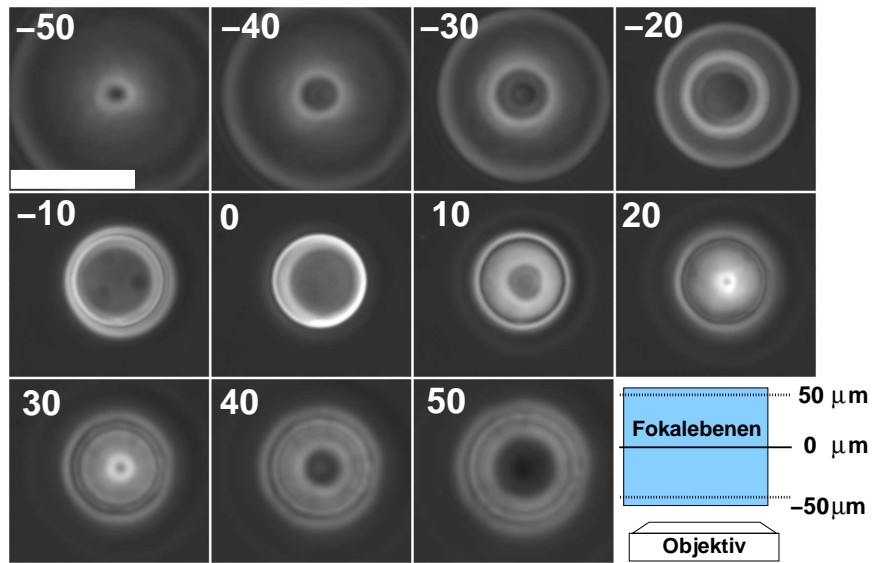
chung von Bellair et al. [4], in dem die rekonstruierte Phase in Abhängigkeit des Verhältnisses der Objektdicke  $T$  und Objektbreite  $W$  gezeigt ist. Man erkennt, dass sobald das Objekt dicker als breit ist, nicht mehr korrekt auf die Phase geschlossen werden kann. Bei Objekten die gleich dick wie breit sind, ist die berechnete Phase bereits um einen Faktor 2 zu klein. Die Berechnung der exakten Konzentrationsverteilung aus Phasenkontrastbildern ist im Allgemeinen nicht möglich. Um dennoch Aussagen zu treffen, wurde in dieser Arbeit der umgekehrte Weg gewählt. Aus Simulationen (s. Abschnitt 7.4) lässt sich die exakte Konzentrationsverschiebung an jedem Punkt in der Probe bestimmen. Die resultierende Phasenverschiebung  $\phi$  nach Gl. (4.4) lässt sich dann mit Hilfe des Kontrastfaktors  $(\partial n / \partial c)$  berechnen. Der Vergleich mit der aus den Mikroskopbildern bestimmten Intensitätsänderung

$$\frac{I - I_0}{I_0} = K \left[ \frac{1 + p^2 + t^2 - 2p(\cos \phi + t \sin \phi)}{1 + p^2 + t^2 - 2p} - 1 \right] \quad (4.9)$$

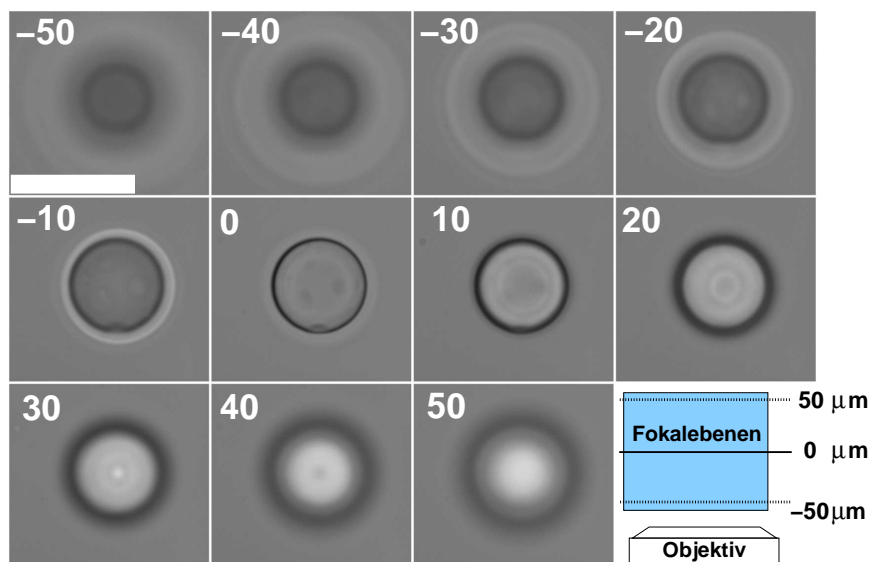
ist bis auf einen geometrischen Faktor  $K$  bestimmt.  $I$  ist die Intensität mit Phasenobjekt und  $I_0$  die beobachtete Intensität ohne Phasenobjekt mit ansonsten gleichen Mikroskopeinstellungen. Mit Gl. (4.9) können zwar keine absoluten Vergleiche zwischen Theorie und Experiment hergestellt werden, aber hat man für ein Phasenobjekt fester Geometrie den Faktor  $K$  bestimmt, lassen sich relative Änderungen, wie z.B. Temperatur- und Leistungsabhängigkeiten sehr gut studieren.

#### 4.4.3 Becke-Linien

Abschließend soll ein noch häufig im Mikroskop beobachteter Effekt besprochen werden. Ein Objekt mit anderem Brechungsindex als das umgebende Medium wirkt stets auch als Linse. Je nach Brechungsindexdifferenz als Sammell- oder Zerstreuungslinse. Dieser Effekt wird z.B. bei den sogenannten Thermischen Linsen verwendet, um Soret-Koeffizienten zu bestimmen [125, 143]. Im Mikroskop ist dies, sowohl im Hellfeld als auch bei Phasenkontrast, jedoch meist ein parasitärer Effekt. Der Linseneffekt tritt eindrucksvoll bei Variation der Fokalebene zutage. Abbildung 4.6 zeigt eine im Hellfeld und eine mit Phasenkontrast aufgenommene Bildserie. Die Bilder zeigen eine Quarzglaskugel, umgeben von Immersionsöl, mit einem Durchmesser von ungefähr  $20 \mu\text{m}$ . Zunächst wurde die Glaskugel scharf gestellt, dies ist jeweils in Bild 0 zu sehen, anschließend wurde die Fokalebene  $50 \mu\text{m}$  nach oben und unten in  $10 \mu\text{m}$  Schritten verfahren. Das Bild  $-50$  entspricht einer Fokalebene nahe der unteren Küvettenglasfläche, und  $50$  nahe der oberen Küvettenglasfläche. In den Hellfeldbildern erkennt man bei Absenkung der Fokalebene das Wachsen eines weißen Randes um die Glaskugel. Dies entspricht dem Effekt einer Zerstreuungslinse. Analog entsteht ein dunkler Ring bei Anheben der Fokalebene. Diese hellen und dunklen Ringe werden



(a)



(b)

**Abbildung 4.6:** Phasenkontrast- (a) und Hellfeldbilder (b) einer Quarzglaskugel mit einem Durchmesser von  $d \approx 20 \mu\text{m}$  und Brechungsindex  $n = 1.45$  in Immersionsöl mit Brechungsindex  $n = 1.518$ . Das Objektiv wurde in  $10 \mu\text{m}$  Schritten um  $\pm 50 \mu\text{m}$  verfahren. Die Zahl in den Bildern gibt die jeweilige Objektivposition an. Die Skizze in der rechten unteren Ecke zeigt die Lage der Fokalebenen in der Probe bei den Objektivpositionen  $-50 \mu\text{m}$ ,  $0 \mu\text{m}$  und  $50 \mu\text{m}$ . Der weiße Balken in den Bildern entspricht einer Länge von  $35 \mu\text{m}$ .

Becke-Linien genannt [112]. In der Mineralogie wird mit Hilfe dieser Linien und dem bekannten Brechungsindex des umgebenden Mediums der Brechungsindex von Mineralien bestimmt. Dieser Effekt ermöglicht auch die Beobachtung der spinodalen Entmischung im Hellfeld. Guenoun et al. zeigten durch Vergleich mit Lichtstreuung, dass bei Verwendung dieser Methode auch die charakteristischen Längenskalen der spinodalen Entmischung korrekt wiedergegeben werden [58]. In dieser Arbeit wurde dieser Effekt ebenfalls benutzt, um spinodales Wachstum zu beobachten, und, um laserinduzierte Konzentrationsmodulationen sichtbar zu machen [144] (siehe Kapitel 9 und 7). Durch Zuziehen der Kondensorblende, und damit Erhöhen der partiellen Kohärenz der Beleuchtung [11], kann bei dieser Hellfeldmethode der Kontrast eines kleinen Brechungsindexunterschieds weiter gesteigert werden [59]. Die in Abb. 4.6 ebenfalls gezeigten Phasenkontrastbilder der Kugel zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Die hier entstehenden Halos sind jedoch komplizierter zu verstehen, da ja bereits das Vorhandensein eines Brechungsindexunterschiedes Helligkeitsunterschiede hervorruft. Um die entstehenden Halos im Detail zu verstehen müssen die zugehörigen Beugungsintegrale gelöst werden, und anschließend muss das zugehörige Phasenkontrastbild berechnet werden [102]. Im Allgemeinen ist eine Dekonvolution des Bildes, um genau Informationen über die betrachtete Objektstruktur zu erhalten, jedoch nicht möglich. Durch den konfokalen Aufbau des Mikroskops entspricht die Fokalebene des Lasers der beobachteten Ebene. Bei Verwendung von Phasenkontrast muss somit zur Visualisierung die Beobachtungsebene nicht verstellt werden.



## 5 Interpretation der einzelnen Onsagerkoeffizienten

### 5.1 Die Transportkoeffizienten in Experiment und Theorie

Der mikroskopische Ursprung der Thermodiffusion ist bis heute nicht verstanden und Bestandteil zahlreicher Untersuchungen. Zur Aufklärung werden verschiedene Ansätze verfolgt. Wittko und Köhler [152, 153] untersuchten den Isotopeneffekt in verschiedenen binären Mischungen und erhalten somit Aufschluss über die Abhängigkeit des Soret-Koeffizienten von der Masse, dem Trägheitsmoment und der Größe der Teilchen. Neben diesem systematischen experimentellen Einengen der Abhängigkeiten gibt es den theoretischen Weg der Modellierung. Dhont [32] verwendete einen statistischen thermodynamischen Ansatz, um Thermodiffusion von Kolloiden zu beschreiben. Bei Dhont ist der Thermodiffusionskoeffizient proportional zur Ableitung des osmotischen Drucks nach der Temperatur, was somit für den Zusammenhang mit dem chemischen Potential  $D_T \sim (\partial\mu/\partial T)$  bedeutet. Duhr und Braun [34–36] untersuchten Polystyrolkugeln und DNA in Wasser unter dem Einfluss von Temperaturgradienten. Sie schlagen als thermodynamisches Modell ebenfalls eine einfache Proportionalität,  $D_T \sim S \sim (\partial\mu/\partial T)$ , zwischen dem Thermodiffusionskoeffizienten und der Entropie, bzw. der Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur vor. Der Thermodiffusionskoeffizient ist jedoch (siehe Kapitel 2) allgemein gegeben durch [82]:

$$D_T = \frac{1}{c(1-c)\rho} \left[ \tilde{\alpha} \left( \frac{\partial\mu}{\partial T} \right)_{c,p} + \tilde{\beta} \right] \quad (5.1)$$

Zusammen mit dem Diffusionskoeffizient,

$$D = \frac{\tilde{\alpha}}{\rho} \left( \frac{\partial\mu}{\partial c} \right)_{T,p}, \quad (5.2)$$

ist der Soret-Koeffizient  $S_T = D_T/D$  definiert. In den vorgestellten Modellen von Dhont und Braun ist  $\beta = 0$  angenommen. Nach Kenntnis des Autors wurde in bisherigen Untersuchungen zum Ursprung der Thermodiffusion nicht die einzelnen Beiträge von  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  in Gl. (5.1), untersucht. Ob die Annahme  $\beta = 0$  auch für Polymermischungen gilt, soll im folgenden Kapitel untersucht werden. Bisher

gab es nur vereinzelt Untersuchungen zu  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$ . Momper et al. [109] zeigten, dass  $\tilde{\alpha}$  für Polymermischungen unterhalb der Verschlaufungsgrenze molmassenunabhängig ist. Enge und Köhler [40] konnten zeigen, dass sich die thermische Aktivierung des Onsagerkoeffizienten  $\tilde{\alpha}$  und die des Thermodiffusionskoeffizienten im Soret-Koeffizienten herauskürzen. Dadurch wird der Soret-Koeffizient unabhängig von Reibungsbeiträgen. In dieser Arbeit werden zum ersten Mal die einzelnen Beiträge von  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  untersucht. Zur Klärung muss zuerst  $(\partial\mu/\partial c)_{T,p}$  und  $(\partial\mu/\partial T)_{c,p}$  mit experimentell bestimmbar Parametern verknüpft werden, was im Folgenden geschehen soll.

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass sich die freie Enthalpie als Summe der chemischen Potentiale der einzelnen Polymere darstellen lässt:

$$G_{AB} = n_A\mu_A + n_B\mu_B \quad (5.3)$$

Damit gilt:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial G_{AB}}{\partial n_A} \right|_{p,T,n_B} &= \mu_A, \\ \left. \frac{\partial G_{AB}}{\partial n_B} \right|_{p,T,n_A} &= \mu_B. \end{aligned}$$

$n_A$  ( $n_B$ ) ist die Anzahl der Polymere der Sorte  $A$  ( $B$ ). Das chemische Potential  $\mu$  nach Gl. (2.7) lässt sich somit schreiben als:

$$\mu = \frac{\left. \frac{\partial G_{AB}}{\partial n_A} \right|_{p,T,n_B}}{m_A N_A} - \frac{\left. \frac{\partial G_{AB}}{\partial n_B} \right|_{p,T,n_A}}{m_B N_B}$$

$N_A$  ( $N_B$ ) ist der Polymerisationsgrad des Polymeres  $A$  ( $B$ ) und  $m_A$  ( $m_B$ ) ist die Masse eines Monomers der Polymersorte  $A$  ( $B$ ). Die Flory-Huggins-Theorie liefert einen Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie, d.h. die Differenz zwischen der freien Enthalpie der Mischung  $G_{AB}$  und den Enthalpien der einzelnen, freien Komponenten  $G_A^0 = \mu_A^0 n_A$ ,  $G_B^0 = \mu_B^0 n_B$ . Die chemischen Potentiale  $\mu_A^0$  und  $\mu_B^0$  sind die der einzelnen Komponenten, wenn sie nicht gemischt sind. Der Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G$  und die Flory-Huggins-Theorie wurden ausführlich in Kapitel 2 behandelt. Die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G$  ist gegeben als:

$$\Delta G = G_{AB} - (G_A^0 + G_B^0) \quad (5.4)$$

$$= NkT \left( \frac{\phi \ln \phi}{N_A} + \frac{(1-\phi) \ln(1-\phi)}{N_B} + \chi \phi(1-\phi) \right). \quad (5.5)$$

$\phi = (n_A N_A)/N$ ,  $(1-\phi) = (n_B N_B)/N$  sind die Teilchendichten der einzelnen Komponenten,  $N$  die Anzahl der Gitterplätze,  $k$  die Boltzmann-Konstante und



$\chi$  der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter. Mit der Gesamtmasse  $M = M_A + M_B$ ,  $M_A = n_A N_A m_A$  und  $M_B = n_B N_B m_B$ , folgt für  $\mu$ :

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{1}{m_A N_A} \frac{\partial}{\partial n_A} (\Delta G + G_A^0 + G_B^0) - \frac{1}{m_B N_B} \frac{\partial}{\partial n_B} (\Delta G + G_A^0 + G_B^0) \\
 &= \frac{1}{m_A N_A} \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial n_A} + \frac{\partial G_A^0}{\partial n_A} + \underbrace{\frac{\partial G_B^0}{\partial n_A}}_{=0} \right] - \frac{1}{m_B N_B} \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial n_B} + \underbrace{\frac{\partial G_A^0}{\partial n_B}}_{=0} + \frac{\partial G_B^0}{\partial n_B} \right] \\
 &= \frac{1}{m_A N_A} \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial n_A} + \mu_A^0 \right] - \frac{1}{m_B N_B} \left[ \frac{\partial \Delta G}{\partial n_B} + \mu_B^0 \right] \\
 &= \underbrace{\frac{\partial \Delta G}{\partial M_A} - \frac{\partial \Delta G}{\partial M_B}}_{=\frac{\partial(\Delta G/M)}{\partial c} 1} + \underbrace{\frac{\mu_A^0}{m_A N_A} - \frac{\mu_B^0}{m_B N_B}}_{=\mu^0}
 \end{aligned}$$

Zusammengefasst besteht  $\mu$  aus einem Beitrag der Mischung und der freien Komponenten:

$$\mu = \frac{\partial(\Delta G/M)}{\partial c} \Big|_{p,T} + \mu^0 \quad (5.6)$$

Die Ableitung  $(\partial\mu/\partial c)$  ergibt dann:

$$\frac{\partial\mu}{\partial c} \Big|_{p,T} = \frac{\partial^2(\Delta G/M)}{\partial c^2} \Big|_{p,T} + \underbrace{\frac{\partial\mu^0}{\partial c}}_{=0} \quad (5.7)$$

Das chemische Potential  $\mu^0$  der freien Komponenten hängt nicht von  $c$  ab, und die Ableitung kann somit eindeutig aus der Flory-Huggins-Theorie bestimmt werden. Hierzu muss die Teilchendichte  $\phi$  durch den Massenbruch  $c$  dargestellt werden. Die Ableitung  $(\partial\mu/\partial T)$  ist komplizierter, da das chemische Potentiale  $\mu^0$  selbst von der Temperatur  $T$  abhängt. Man erhält:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial\mu}{\partial T} \Big|_{p,c} &= \underbrace{\frac{\partial^2(\Delta G/M)}{\partial T \partial c}}_{FH(c,T)} + \frac{\partial\mu^0}{\partial T} \Big|_{c,p} \\
 &= FH(c,T) + \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_A^0}{m_A N_A} \Big|_p - \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_B^0}{m_B N_B} \Big|_p
 \end{aligned}$$

$FH(c,T)$  ist aus der Flory-Huggins-Theorie berechenbar und hängt im Allgemeinen von Temperatur und Konzentration ab. Die Temperaturabhängigkeit

<sup>1</sup>Seite 458; Gl.15 in [57]

der chemischen Potentiale  $\mu_B^0$  und  $\mu_A^0$  ist im Allgemeinen nicht bekannt und soll deshalb durch die Entropie  $S_A^0$  ausgedrückt werden. Für die freie Enthalpie  $G_A^0$  der Komponente A gilt allgemein:

$$dG_A^0 = -S_A^0 dT + V_A^0 dp + \mu_A^0 dn_A \quad (5.8)$$

Da die freie Enthalpie eine Zustandsgröße ist, sind die gemischten partiellen Ableitungen einander gleich. Es gilt daher folgende Maxwell-Relation:

$$\left( \frac{\partial \mu_A^0}{\partial T} \right)_{p, n_A} = - \left( \frac{\partial S_A^0}{\partial n_A} \right)_{p, T} \quad (5.9)$$

Die Entropie pro Polymer  $s_A^0$  ist über die Anzahl der Polymere  $n_A$  mit der Entropie  $S_A^0$  verknüpft:

$$\begin{aligned} S_A^0 &= s_A^0 n_A \\ \Rightarrow \frac{\partial S_A^0}{\partial n_A} &= s_A^0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial \mu_A^0}{\partial T} = -s_A^0 \end{aligned}$$

Analoges gilt natürlich auch für die Komponente B:

$$\left( \frac{\partial \mu_B^0}{\partial T} \right)_{p, n_B} = -s_B^0 .$$

Die Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur ergibt somit:

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{p, c} = FH(c, T) - \left( \frac{s_A^0}{m_A N_A} - \frac{s_B^0}{m_B N_B} \right) \quad (5.10)$$

Die Entropie  $s_A^0$  ergibt sich durch Integration über den Temperaturbereich von  $T_0$  bis  $T$ ,

$$s_A^0(T) = s_A^0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{c_{pA}}{T'} dT' .$$

Ist die Wärmekapazität  $c_{pA}(T)$  bekannt, so ist die Entropie  $s_A^0(T)$  bis auf eine Konstante  $s_A^0(T_0)$  bestimmt. Die Temperatur  $T_0$  ist eine beliebige, aber feste Referenztemperatur. Für die Komponente B und somit  $s_B^0$  gelten die obigen Gleichungen analog. Der resultierende allgemeine Ausdruck für die Ableitung  $(\partial \mu / \partial T)$  lautet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mu}{\partial T}(c, T) &= \\ &= \underbrace{\frac{\partial^2(\Delta G/M)}{\partial T \partial c}}_{:= FH(c, T)} - \underbrace{\left[ \frac{s_A^0(T_0)}{m_A N_A} - \frac{s_B^0(T_0)}{m_B N_B} \right] - \left[ \frac{1}{m_A N_A} \int_{T_0}^T \frac{c_{pA}}{T'} dT' - \frac{1}{m_B N_B} \int_{T_0}^T \frac{c_{pB}}{T'} dT' \right]}_{= \left( \frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)(T)} \end{aligned}$$

Die Ableitung des chemischen Potentials nach der Temperatur ist somit nicht eindeutig bestimmt, sondern hängt von der Wahl der Entropie bei  $T_0$  ab. Die Wahl von  $s_A^0(T_0)$  und  $s_B^0(T_0)$  ist unabhängig, und damit Gl. (5.10) bis auf zwei Konstanten bestimmt. Die Terme  $(\alpha \frac{\partial \mu}{\partial T})$  und  $\tilde{\beta}$  in Gl. (5.1) sind somit ebenfalls nicht eindeutig bestimmt! Die Summe der Terme, die  $D_T$  nach Gl. (5.1) beschreibt, ist jedoch wohl definiert [2].

Um dennoch eine Aussage über das Verhalten von  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  treffen zu können, bietet sich folgender Weg an: Man bestimmt für verschiedene Konzentrationen  $c$  des gleichen Systems den Thermodiffusionskoeffizienten. Für die erste Konzentration  $c_1 = c_{\text{ref}}$  ist man in der Wahl der Konstanten völlig frei und man wählt sie bei einer Temperatur  $T_0$  so, dass

$$\frac{\partial \mu}{\partial T}(c_{\text{ref}}, T_0) = 0$$

gilt. Dies bedeutet für  $s_A(T_0)$  und  $s_B(T_0)$ ,

$$\frac{s_A^0(T_0)}{m_A N_A} - \frac{s_B^0(T_0)}{m_B N_B} = FH(c_{\text{ref}}, T_0) .$$

mit

$$FH(c_{\text{ref}}, T_0) = \left. \frac{\partial^2 (\Delta G(c, T)/M)}{\partial T \partial c} \right|_{c=c_{\text{ref}}, T=T_0}$$

Für die weiteren Konzentrationen  $c$  erhält man dann:

$$\frac{\partial \mu}{\partial T}(c, T_0) = FH(c, T_0) - FH(c_{\text{ref}}, T_0)$$

Zusammen mit den Gleichungen für den Diffusionskoeffizient  $D$  Gl. (5.2) und den Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  Gl. (5.1) kann dann das Verhalten der Onsagerkoeffizienten bei einer festen Temperatur  $T_0$  und verschiedenen Konzentrationen studiert werden.

### 5.1.1 Explizite Berechnung der Ableitungen $(\partial \mu / \partial T)$ und $(\partial \mu / \partial c)$

Die Flory-Huggins-Theorie basiert auf einem Gittermodell mit  $N$  Gitterplätzen und der Teilchendichte  $\phi$ . Die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G$ , bezogen auf die Gesamtmasse  $M$ , aus der Flory-Huggins-Theorie muss somit zuerst in Abhängigkeit von  $c$  ausgedrückt werden, um die Ableitung Gl. (5.6) zu berechnen. Es gilt:

$$\frac{\partial \Delta G / M}{\partial c} = \frac{\partial}{\partial c} \left( \frac{\Delta G}{N} \frac{N}{M} \right) = \frac{N}{M} \frac{\partial \phi}{\partial c} \left( \frac{\partial \Delta G / N}{\partial \phi} \right) + \Delta G / N \frac{\partial}{\partial c} \left( \frac{N}{M} \right) \quad (5.11)$$

Für  $\phi$  gilt:

$$\begin{aligned}\phi &= \frac{cm_B}{cm_B + (1-c)m_A} \\ \Rightarrow \frac{\partial\phi}{\partial c} &= \frac{m_A m_B}{(cm_B + (1-c)m_A)^2} \\ \text{und } \frac{\partial^2\phi}{\partial c^2} &= \frac{-2m_A m_B(m_B - m_A)}{(cm_B + (1-c)m_A)^3}.\end{aligned}\quad (5.12)$$

Damit ergibt sich für  $\mu$  nach Gl. (5.6):

$$\begin{aligned}\mu &= \\ &\left(\frac{kT}{cm_B + (1-c)m_A}\right) \left(\frac{\ln\phi}{N_A} - \frac{\ln(1-\phi)}{N_B} + \frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_B} + \chi(1-2\phi)\right) + \\ &+ kT \left(\frac{1}{m_A} - \frac{1}{m_B}\right) \left(\frac{\phi \ln\phi}{N_A} + \frac{(1-\phi) \ln(1-\phi)}{N_B} + \chi\phi(1-\phi)\right) + \mu^0\end{aligned}$$

Die Ableitung  $(\partial\mu/\partial T)$  ergibt mit  $\chi = a + b/T$  somit:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mu}{\partial T} &= \\ &\left(\frac{k}{cm_B + (1-c)m_A}\right) \left(\frac{\ln\phi}{N_A} - \frac{\ln(1-\phi)}{N_B} + \frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_B} + a(1-2\phi)\right) + \\ &+ k \left(\frac{1}{m_A} - \frac{1}{m_B}\right) \left(\frac{\phi \ln\phi}{N_A} + \frac{(1-\phi) \ln(1-\phi)}{N_B} + a\phi(1-\phi)\right) + \\ &+ \frac{\partial\mu^0}{\partial T}\end{aligned}\quad (5.13)$$

Die Ableitung  $(\partial\mu/\partial c)$  ergibt mit Gl. (5.11):

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{p,T} &= \frac{\partial}{\partial c} \frac{\partial\Delta G/M}{\partial c} = \\ &2 \frac{\partial\phi}{\partial c} \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{N}{M}\right) \frac{\partial\Delta G/N}{\partial\phi} + \frac{N}{M} \left[ \frac{\partial^2\phi}{\partial c^2} \frac{\partial\Delta G/N}{\partial\phi} + \left(\frac{\partial\phi}{\partial c}\right)^2 \frac{\partial^2\Delta G/N}{\partial\phi^2} \right] \\ &= \frac{N}{M} \left(\frac{\partial\phi}{\partial c}\right)^2 \frac{\partial^2\Delta G/N}{\partial\phi^2}\end{aligned}$$

Mit dem Strukturfaktor

$$\frac{1}{S(q=0)} = \frac{1}{\phi N_A} + \frac{1}{(1-\phi)N_B} - 2\chi$$

lässt sich die Ableitung  $(\partial\mu/\partial c)$  kompakt schreiben als:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{p,T} = kT \frac{m_B m_A}{(c m_B + (1-c)m_A)^3} S(q=0)^{-1} \quad (5.14)$$

## 5.2 Literaturdaten für PDMS/PEMS

Zur Bestimmung von  $\Delta G$  aus der Flory-Huggins-Theorie ist die Kenntnis des Wechselwirkungsparameters  $\chi$  notwendig. Das einzige PDMS/PEMS System in der Literatur, bei dem für mehrere Konzentrationen der Strukturfaktor  $S(q=0) = S(0)$  angegeben wird, ist in Ref. [105] zu finden. Die Autoren untersuchen das Polymersystem PDMS ( $N_{\text{PDMS}} = 80$ ) und PEMS ( $N_{\text{PEMS}} = 90$ ) weit oberhalb des Glasübergangs mit Lichtstreuung. Die Ergebnisse für den Strukturfaktor, den Diffusionskoeffizienten und  $\chi$ , für ausgewählte Konzentrationen aus Ref. [105], sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die  $\chi$  Werte in Tab.5.1 sind über den Strukturfaktor und dem Wechselwirkungsparameter  $\chi_{sp}$  an der Spinodalen berechnet [135],

$$\chi = \chi_{sp} - \frac{1}{2S(0)} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{c N_{\text{PDMS}}} + \frac{1}{(1-c) N_{\text{PEMS}}} \right) - \frac{1}{2S(0)}. \quad (5.15)$$

Die resultierende Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters  $\chi(T)$  ist durch einen Fit,  $\chi = a + b/T$ , an die  $\chi$ -Werte aus Tab. 5.1 der verschiedenen Temperaturen (263 K, 293 K, 373 K) bestimmt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 5.1 aufgeführt. In Ref. [108, 109] wird der Strukturfaktor, Diffusionskoeffizient und Wechselwirkungsparameter  $\chi$  für eine ähnliches System angegeben. Das angegebene System ist PDMS ( $N_{\text{PDMS}} = 100$ ,  $M_w = 7.6 \text{ kg/mol}$ ) und verschiedene Molmassen von PEMS ( $M_w = 4.3 - 30.1 \text{ kg/mol}$ ) für eine feste Konzentration  $c(\text{PDMS}) = 0.33 \text{ g/g}$  und Temperatur  $T = 293 \text{ K}$ . Die Ergebnisse aus Ref. [108] sind in Tab. 5.2 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass der Wechselwirkungsparameter unabhängig von der Molmasse ist. In der Literatur [1, 104, 124] finden sich noch vereinzelt verschiedene Angaben zum Wechselwirkungsparameter  $\chi$  von PDMS/PEMS. Jedoch wurde außer den aufgeführten Molmassen, nach Kenntnis des Autors, keine systematische Abhängigkeit durch Variation von Konzentration oder Temperatur untersucht.

## 5.3 Konzentrations- und molmassenabhängige Messungen

Die oben aufgeführten Messungen bilden die Datenbasis für den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter von PDMS/PEMS. Zur weiteren Untersuchung wur-

**PDMS**( $N = 80, M_w = 6 \text{ kg/mol}$ ); **PEMS**( $N = 90, M_w = 8 \text{ kg/mol}$ )

$c$	263 K			293 K			373 K		
	$10^9 D$	$S(0)$	$10^3 \chi$	$10^8 D$	$S(0)$	$10^3 \chi$	$10^7 D$	$S(0)$	$10^3 \chi$
0.9	13.60	11.98	20.76	3.90	8.31	2.31	2.00	6.66	-12.58
0.8	12.10	23.01	13.86	3.10	17.03	6.23	1.80	11.38	-8.36
0.6	18.20	17.80	-3.78	2.20	28.58	6.81	1.00	28.08	6.50
0.5	7.30	43.15	12.02	1.90	32.63	8.29	1.00	28.75	6.22
0.4	6.50	40.62	12.57	1.80	31.07	8.79	0.97	26.23	5.82
0.2	6.80	18.59	11.30	1.80	16.36	7.62	0.96	13.50	1.16

$c(\text{PDMS}) \text{ [g/g]}$	$\chi(T) = a + b/T$	
	a	b
0.9	-0.091	28.5
0.8	-0.061	19.8
(0.6	<del>0.005</del>	<del>0.4</del> )
0.5	-0.007	4.9
0.4	-0.010	5.8
0.2	-0.023	9.0

**Tabelle 5.1:** Diffusionskoeffizient  $D$  in  $\text{cm}^2/\text{s}$ , Strukturfaktor  $S(0)$  und Wechselwirkungsparameter  $\chi$  für verschiedene Konzentrationen.  $S(0)$  berechnet durch  $S(0) = D^0 c(1 - c)/D$  aus Tab. I in Ref.[105].  $\chi$  berechnet durch  $\chi = \chi_{sp} - [2S(0)]^{-1}$ . Die untere Tabelle gibt die resultierende gefittete Temperaturabhängigkeit der  $\chi$  Werte aus der oberen Tabelle. Der Wert für  $c = 0.6$  ist eingeklammert, da sich hier die  $\chi$  Werte nicht durch den Fit  $\chi = a + b/T$  beschreiben lassen.

**PDMS/PEMS mit  $c(\text{PDMS}) = 0.33 \text{ g/g}$** 

N(PEMS)	$M_w(\text{PEMS})$ in $\text{kg/mol}$	N(PDMS)	$M_w(\text{PDMS})$ in $\text{kg/mol}$	$10^9 D$ in $\text{cm}^2/\text{s}$	$S(0)$	$10^3 \chi$
47	4.3	100	7.6	18.2	23.2	9.34
90	8.1	100	7.6	9.4	44.5	11.69
180	16.0	100	7.6	6.7	56.9	10.18
340	30.1	100	7.6	5.1	68.9	9.92

**Tabelle 5.2:** Diffusionskoeffizient  $D$ , Strukturfaktor  $S(0)$  und Wechselwirkungsparameter  $\chi$  aus Ref. [108] für  $c(\text{PDMS}) = 0.33 \text{ g/g}$  und  $T = 293 \text{ K}$ .

PDMS/PEMS (g/mol)/(g/mol)	N (PDMS)	N (PEMS)	c(PDMS) [g/g]	$(\partial n/\partial T)$ [ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ]	$(\partial n/\partial c)$ [ $10^{-2} \text{ K}^{-1}$ ]
8945/6731	118	75	0.2	-3.48	-2.15
8945/6731	118	75	0.33	-3.50	-2.15
8945/6731	118	75	0.40	-3.47	-2.15
8945/6731	118	75	0.50	-3.58	-2.15
8945/6731	118	75	0.60	-3.66	-2.15
8945/6731	118	75	0.79	-3.75	-2.15
8945/6731	118	75	0.90	-3.79	-2.15
8945/3556	118	39	0.33	-3.60	-2.17
8945/15896	118	179	0.33	-3.50	-2.16
8945/48100	118	545	0.33	-3.44	-2.28
860/9161	9	102	0.67	-3.88	-2.22
8945/9161	118	102	0.67	-3.91	-2.20
16398/9161	219	102	0.67	3.70	2.25

**Tabelle 5.3:** Übersicht über vermessene Systeme zur Untersuchung der Onsagerkoeffizienten.

den deshalb sehr ähnliche Molmassen gewählt. Tabelle 5.3 listet die im Rahmen dieses Kapitel verwendeten Polymermischungen auf. Leider war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich eigene Lichtstreuungen an den Proben durchzuführen. Die Proben sind nicht kommerziell erhältlich und standen nur in geringen Mengen zur Verfügung. Eine Voraussetzung für Lichtstreuexperimente sind staubfreie Proben, welche aufgrund der geringen Probenmenge nicht hergestellt werden konnten. Die Diffusions-, Thermodiffusions- und Soretkoeffizienten wurden mit Hilfe transients holographischer Gitter bestimmt. Die Proben wurden mit einer vernachlässigbaren Menge Chinizarin versetzt und der Absorptionskoeffizient beträgt typischerweise  $\alpha_\lambda \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ . Die Polymermischungen wurden in  $200 \mu\text{m}$  Hellma Quarzglasküvetten abgefüllt. Für die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen betrug der Gitterstrichabstand der holographischen Gitter typischerweise ca.  $5 \mu\text{m}$ . Die Brechungsindexinkremente wurde interferometrisch, bzw. mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers bestimmt und sind in Tab. 5.3 aufgelistet. Die Ergebnisse der Messung werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt und diskutiert. Im ersten Teilabschnitt werden die Ergebnisse der Messungen mit Variation der PEMS-Molmassen und Variation der PDMS-Molmassen präsentiert und mit den Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Hieraus kann man abschätzen, ob die in der Literatur gefunden  $\chi$ -Werte für die in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Molmassen verwendet werden können. In einem zweiten Abschnitt werden dann die Konzentrationsabhängigen Messungen vorgestellt, aus denen sich die Beiträge der einzelnen Onsagerkoeffizienten bestimmen lassen.

### 5.3.1 Variation der PEMS-Molmasse

Abbildung 5.1 zeigt die Transportkoeffizienten von PDMS ( $M_w = 8945 \text{ g/mol}$ ) bei einer Konzentration  $c(\text{PDMS}) = 0.33 \text{ g/g}$  und verschiedenen Molmassen von PEMS. Mit zunehmender Molmasse von PEMS verkleinert sich der Diffusionskoeffizient  $D$ . Der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  ist für alle Molmassen nahezu gleich und zeigt nur eine leichte Zunahme bei höheren Temperaturen aufgrund thermischer Aktivierung. Der Soret-Koeffizient wird mit zunehmender Molmasse größer. An die Daten des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  wurde ein Arrhenius-Verhalten,

$$D_T = D_T^0 \exp[-T_A/T] , \quad (5.16)$$

angepasst. An den Diffusionskoeffizient  $D$  wurde ein Mean-Field-Verhalten mit zusätzlicher thermischer Aktivierung (siehe auch Kapitel 6),

$$D = D_0 \frac{T - T_{sp}}{T} \exp[-T_A/T] , \quad (5.17)$$

angepasst. Die Aktivierungstemperatur  $T_A$  des Diffusionskoeffizienten wird gleich der Aktivierungstemperatur des Thermodiffusionskoeffizienten gesetzt [40]. Die resultierenden Fitparameter sind in den Tab. 5.4 und 5.5 zusammengefasst. In Abb. 5.1 ist der aus den Fitparametern von  $D$  und  $D_T$  berechnete Soret-Koeffizient als gestrichelte Linie eingezeichnet.

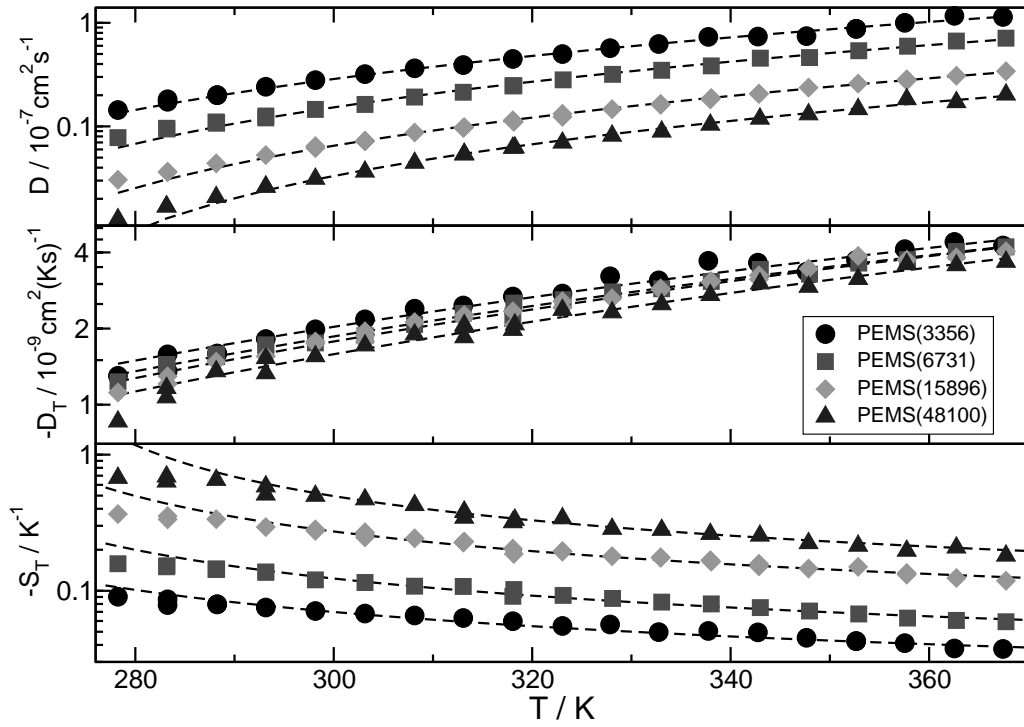
### 5.3.2 Variation der PDMS-Molmasse

Abbildung 5.2 zeigt  $D$ ,  $D_T$  und  $S_T$  für PEMS ( $M_w = 9161 \text{ g/mol}$ ) bei einer Konzentration  $c(\text{PDMS}) = 0.67 \text{ g/g}$ . In diesen Messungen wurde die Molmasse des Mischungspartners PDMS variiert. Auch hier zeigt sich das gleiche Verhalten, dass mit zunehmender Molmasse der Diffusionskoeffizient ab und der Soretkoeffizient zunimmt. Der Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  variiert für die PDMS-Molmassen  $M_w = 8945 \text{ g/mol}$   $M_w = 16398 \text{ g/mol}$  nur gering. Nur der Thermodiffusionskoeffizient für die PDMS-Molmasse  $M_w = 890 \text{ g/mol}$  zeigt um einen Faktor vier abweichenden Wert. Aufgrund des geringen Polymerisationsgrad ( $N=9$ ) ist hier sehr deutlich der Einfluss der Endgruppen erkennbar. Auch an diese Daten wurde für  $D_T$  ein Arrhenius-Verhalten angepasst. Für  $D$  wurde wie bereits oben ein thermisch aktivierter Mean-Field-Ansatz verwendet. Die Ergebnisse des Fits sind in den Tab. 5.4 und 5.5 zusammengefasst.

### 5.3.3 Vergleich von $D$ und $S(0)$ mit Literatur

Um die in der Literatur bestimmten  $\chi$ -Werte für die in dieser Arbeit verwendeten Molmassen zu verwenden, muss die Übertragbarkeit überprüft werden.

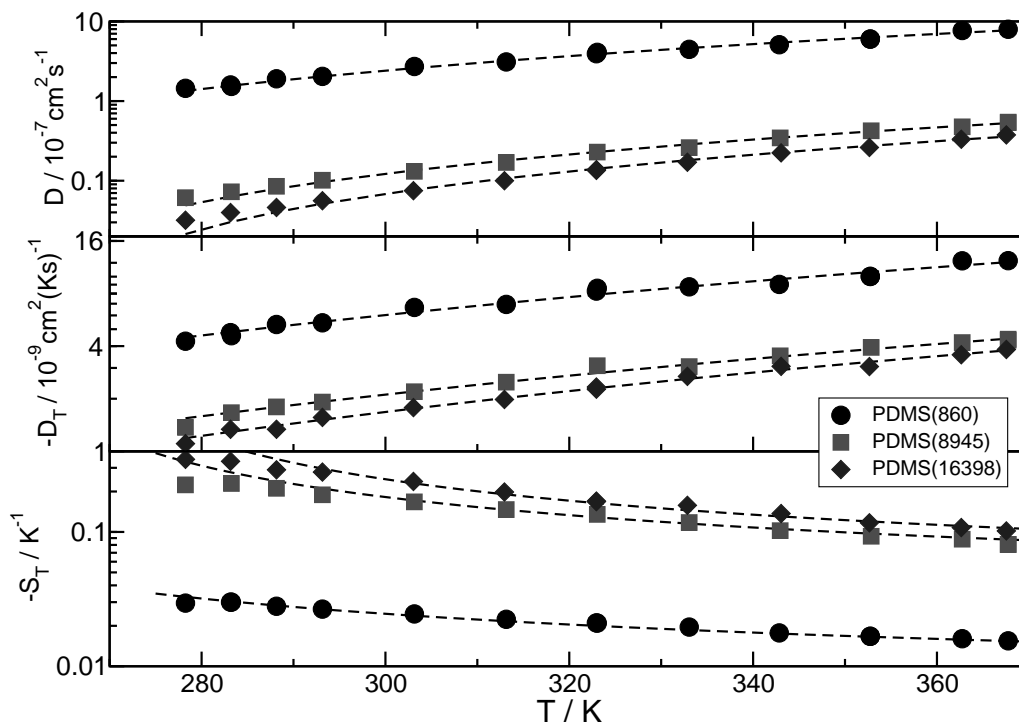




**Abbildung 5.1:**  $D$ ,  $D_T$  und  $S_T$  von PDMS ( $M_w = 8945$  g/mol);  $c(\text{PDMS}) = 0.33$  g/g und verschiedenen Molmassen von PEMS, wie in der Legende angegeben. Die gestrichelten Linien zeigen die Anpassung für  $D$  nach Gl. (5.17) und  $D_T$  nach Gl. (5.16). Die gezeigte Interpolation für  $S_T$  ergibt sich aus  $D_T/D$ .

System ( $M_w$ [g/mol])	$c(\text{PDMS})$	$D_T = D_T^0 \times \exp(-T_A/T)$ [ $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Ks}$ ]
PDMS(8945)PEMS(3556)	0.33	$D_T = -1.5 \times \exp(-1292 \text{ K}/T)$
PDMS(8945)PEMS(6731)	0.33	$D_T = -1.6 \times \exp(-1331 \text{ K}/T)$
PDMS(8945)PEMS(15896)	0.33	$D_T = -1.9 \times \exp(-1398 \text{ K}/T)$
PDMS(8945)PEMS(48100)	0.33	$D_T = -1.8 \times \exp(-1422 \text{ K}/T)$
PDMS(860)PEMS(9161)	0.67	$D_T = -2.6 \times \exp(-1134 \text{ K}/T)$
PDMS(8945)PEMS(9161)	0.67	$D_T = -1.2 \times \exp(-1199 \text{ K}/T)$
PDMS(16398)PEMS(9161)	0.67	$D_T = -1.4 \times \exp(-1323 \text{ K}/T)$

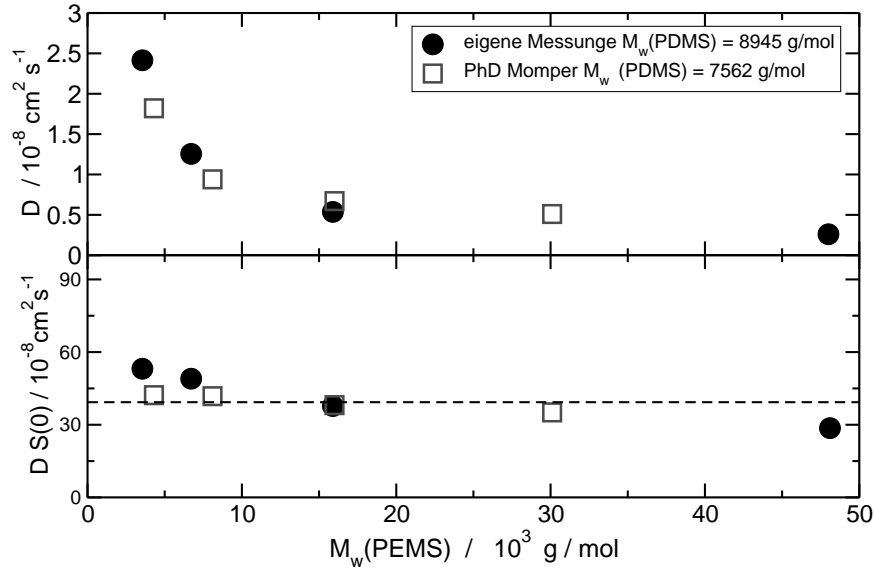
**Tabelle 5.4:** Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  bei Variation der Molmasse von PEMS und PDMS



**Abbildung 5.2:**  $D$ ,  $D_T$  und  $S_T$  von PEMS( $M_w = 9161$  g/mol);  $c(\text{PDMS})=0.67$  g/g und verschiedenen Molmassen von PDMS, wie in der Legende angegeben. Die gestrichelten Linien zeigen die Anpassung für  $D$  nach Gl. (5.17) und  $D_T$  nach Gl. (5.16). Die gezeigte Interpolation für  $S_T$  ergibt sich aus  $D_T/D$ .

System( $M_w$ [g/mol])	$c(\text{PDMS})$	$D = D_0 \frac{T-T_{sp}}{T} \exp(-T_A/T)$		
		$D_0$ [ $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$T_{sp}$ [K]	$T_A$ [K]
PDMS(8945) PEMS(3556)	0.33	115	244	1292
PDMS(8945) PEMS(6731)	0.33	83	253	1331
PDMS(8945) PEMS(15896)	0.33	51	259	1398
PDMS(8945) PEMS(48000)	0.33	34	267	1422
PDMS(860) PEMS(9161)	0.67	447	229	1134
PDMS(8945) PEMS(9161)	0.67	45	256	1199
PDMS(16398) PEMS(9161)	0.67	46	263	1323

**Tabelle 5.5:** Diffusionskoeffizient  $D$  bei Variation der Molmasse von PEMS (Zeile 1-4) und PDMS (Zeile 5-7)



**Abbildung 5.3:** Bild oben: Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus eigener Messung und Veröffentlichung B. Momper et. al [109], bei  $c(\text{PDMS}) = 0.33 \text{ g/g}$  und  $T = 293 \text{ K}$ . Bild unten: Produkt aus Diffusionskoeffizient und Strukturfaktor.

Hierzu kann der Diffusionskoeffizient und das Produkt  $DS(0) \sim \tilde{\alpha}$  benutzt werden. In Ref. [109] wurde gezeigt, dass das Produkt  $DS(0)$  molmassenunabhängig ist. Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich der Diffusionskoeffizienten aus eigener Messung mit den Literaturdaten. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die kleinen Unterschiede lassen sich durch die leicht unterschiedlichen Molmassen, sowohl von PDMS als auch PEMS, erklären. Um den Strukturfaktor für die gemessenen Mischungen zu berechnen, wurde ein gemittelter  $\chi = 10 \times 10^{-3}$  aus Tab. 5.2 verwendet. Der Strukturfaktor, zur Berechnung des Produkts aus gemessenen Diffusionskoeffizient und Strukturfaktor, ergibt dann

$$S(0) = \frac{1}{2} \frac{1}{\chi_{sp} - \chi}, \quad (5.18)$$

mit  $\chi_{sp}$  nach Gl. (2.22). Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich zwischen den in dieser Arbeit berechneten Produkt und den Literaturwerten. Bei einer Molmasse  $M_w = 48.1 \text{ kg/mol}$  nähert man sich bereits der Verschlaufungsgrenze von ca.  $60 \text{ kg/mol}$  [6], die Vorhersage der Molmassenunabhängigkeit von  $DS(0)$  gilt aber nur für das Rouse-Regime. Dennoch ist für die fast doppelt so große Molmasse  $M_w = 48.1 \text{ kg/mol}$  von PEMS, für die keine Literaturwerte vorhanden sind, das Produkt aus Strukturfaktor und Diffusionskoeffizient nur etwas geringer als für kleinere Molmassen.

c(PDMS)	$D = D_0 \frac{T-T_{sp}}{T} \exp(-T_A/T)$			$D_T = D_T^0 \exp[-T_A/T]$
[g/g]	$D_0$ [ $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$T_{sp}$ [K]	$T_A$ [K]	$D_T^0$ [ $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]
0.20	113	243.4	1438	-2.21
0.40	116	247.5	1451	-2.38
0.50	113	246.8	1406	-2.21
0.60	113	246.9	1406	-2.31
0.79	109	241.2	1327	-1.90
0.90	105	235.6	1268	-1.70

**Tabelle 5.6:** Fitparameter für  $D$  und  $D_T$  für verschiedene Konzentrationen von PDMS( $M_w = 8945 \text{ g/mol}$ ) und PDMS( $M_w = 6731 \text{ g/mol}$ ). Die Fitparameter sind durch gleichzeitiges Fitten von  $D$ ,  $D_T$  und  $S_T$  jeder einzelnen Konzentration bestimmt.

### 5.3.4 Variation der Konzentration

Abbildung 5.4 zeigt  $D$ ,  $D_T$  und  $S_T$  für verschiedene Konzentrationen von PDMS ( $M_w = 8945 \text{ g/mol}$ ) und PEMS ( $M_w = 6731 \text{ g/mol}$ ).  $D_T$  variiert nur aufgrund thermischer Aktivierung um einen Faktor fünf. Der untersuchte Temperaturbereich ist weit überhalb des Phasenübergangs, deshalb zeigt auch  $D$  nur eine schwache Variation. Der Soret-Koeffizient ist maximal für die Mischungen nahe der kritischen Zusammensetzung von  $c_c = 0.44 \text{ g/g}$ .

Zur Interpolation der Daten wurde an jede Konzentration für  $D$  Gl. (5.17), für  $D_T$  Gl. (5.16) und für  $S_T$ ,

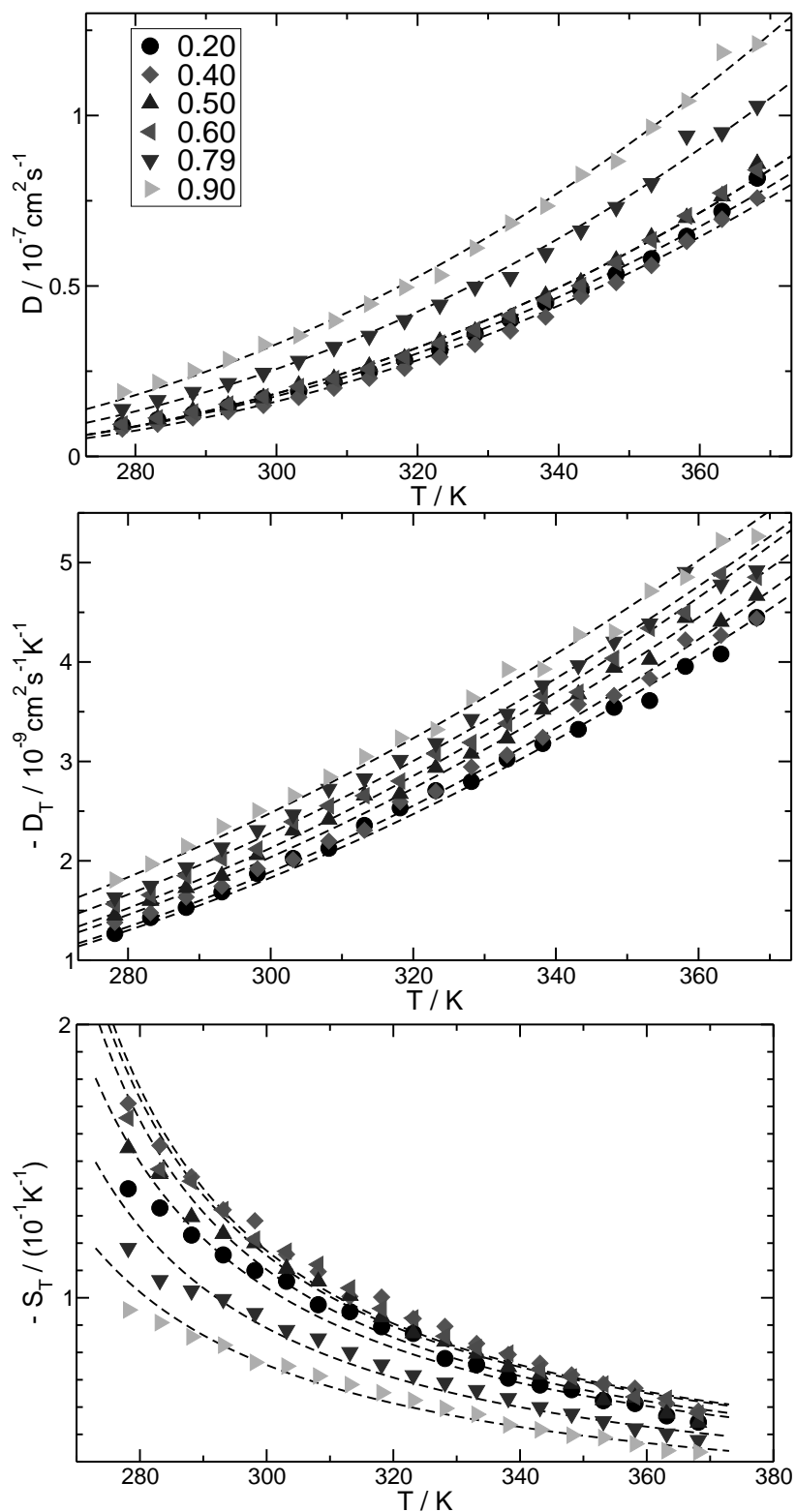
$$S_T = \frac{D_T^0}{D_0} \frac{T}{T - T_{sp}}, \quad (5.19)$$

durch einen gemeinsamen Fit angepasst. Die gestrichelten Linien in Abb. 5.4 zeigen das Ergebnis dieser Anpassung. Die Daten lassen sich sehr gut durch die oben genannten Funktionen beschreiben. Die resultierenden Werte für  $D_0$ ,  $T_{sp}$ ,  $T_A$  und  $D_T^0$  sind in Tab. 5.6 zusammengefasst.

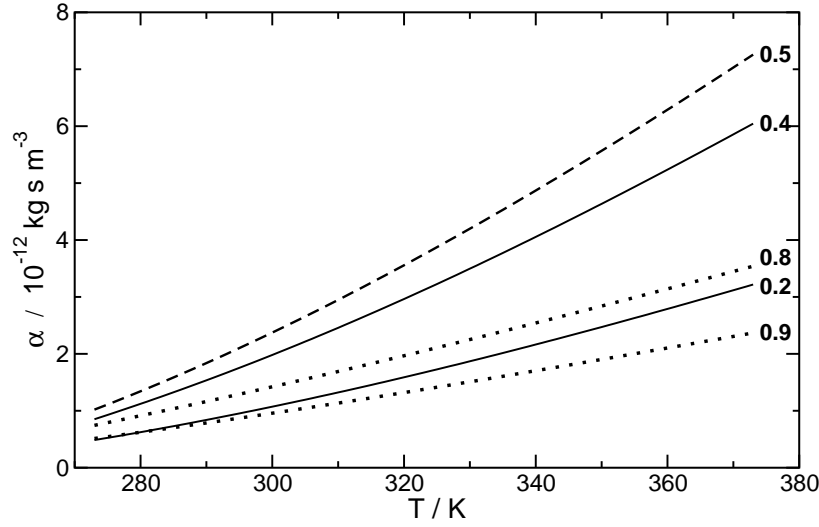
## 5.4 Onsagerkoeffizienten

### 5.4.1 Diffusionskoeffizient und $\tilde{\alpha}$

Der Koeffizient  $\tilde{\alpha}$  berechnet sich nach Gl. (5.2), mit  $\rho = 0.98 \text{ g/cm}^3$ ,  $m_{PDMS} = 74 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $m_{PEMS} = 88 \cdot 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$  und Gl. 5.14. Für verschiedene Konzentrationen von PDMS ( $M_w = 8945 \text{ g/mol}$ ) und PEMS ( $M_w = 6731 \text{ g/mol}$ )

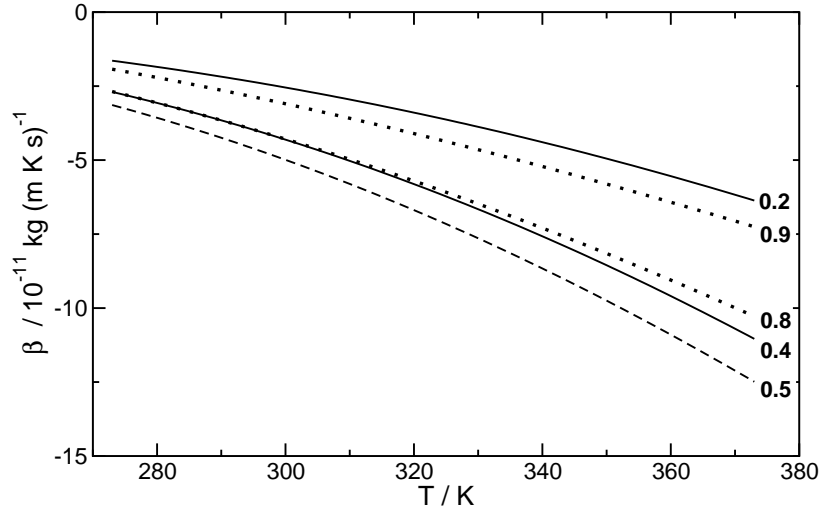


**Abbildung 5.4:** Diffusionskoeffizient  $D$ , Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  und Soretkoeffizient  $S_T$  für verschiedene Konzentrationen  $c$  von PDMS(8945 g/mol) / PEMS(6731 g/mol). Die Legende listet die verschiedenen Konzentrationen auf. Die gestrichelten Linien zeigen eine gemeinsame Anpassung der Gl. (5.17) für  $D$ , Gl. (5.16) für  $D_T$  und Gl. (5.19) für  $S_T$



**Abbildung 5.5:** Berechneter Onsagerkoeffizient  $\tilde{\alpha}$  für verschiedene Konzentrationen von PDMS ( $M_w = 8945$  g/mol) und PEMS ( $M_w = 6731$  g/mol)

dient die aus der Literatur gewonnene Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameter  $\chi$  (Tab. 5.1) zur Berechnung von  $(\partial\mu/\partial c)(c, T)$ . Abbildung 5.5 zeigt  $\tilde{\alpha}$  für verschiedene Konzentrationen über einen Temperaturbereich von 273 – 373 K. Die Konzentration  $c = 0.60$  g/g wurde nicht berechnet, da sich für diese Konzentration die Temperaturabhängigkeit der Literaturdaten nicht durch  $\chi = a + b/T$  beschreiben lässt. Mit zunehmender Konzentration von PDMS nimmt  $\tilde{\alpha}$  zu, erreicht bei  $c = 0.5$  g/g ein Maximum, und nimmt dann mit zunehmender Konzentration ab. Mit steigender Temperatur wächst  $\tilde{\alpha}$  monoton und überstreicht für  $c = 0.5$  g/g fast eine Dekade. Die kleinste Variation über den Temperaturbereich findet sich für  $c = 0.9$  g/g. Hier variieren die Werte nur um einen Faktor zwei. Gemäß Gl. (2.23) liegt für die untersuchten Molmassen ( $N_{\text{PDMS}} = 118$ ,  $N_{\text{PEMS}} = 75$ ) die kritische Zusammensetzung bei  $c_c = 0.44$  g/g. Für  $T_{sp}$  erwartet man somit ein Maximum zwischen  $c = 0.4 - 0.5$  g/g, welches sich in den gefitteten Werte (Tab. 5.6) auch abzeichnet. Im untersuchten Temperaturbereich nähert man sich somit für die Konzentrationen  $c = 0.4$  g/g und  $c = 0.5$  g/g der Spinodalen am nächsten an. Einerseits divergiert der Strukturfaktor an der Spinodalen, andererseits aber verschwindet der Diffusionskoeffizient an der Spinodalen. Somit ist die Beobachtung, dass  $\alpha \sim S(0)D$  eine ausgeprägte Konzentrationsabhängigkeit zeigt ein Hinweis, dass die Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  und  $S(0)$  nicht identisch ist.



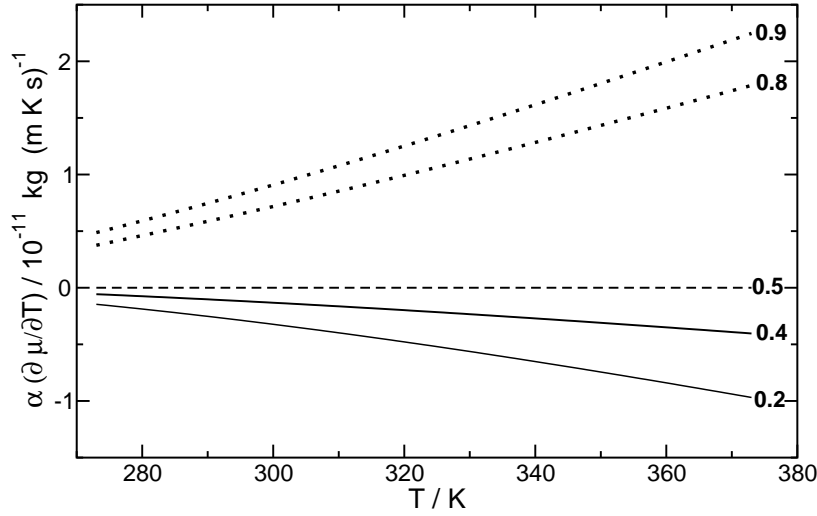
**Abbildung 5.6:** Berechneter Onsagerkoeffizient  $\tilde{\beta}$  für verschiedene Konzentrationen von PDMS ( $M_w = 8945$  g/mol) und PEMS ( $M_w = 6731$  g/mol) mit Referenzkonzentration von  $c = 0.5$  g/g

#### 5.4.2 Thermodiffusionskoeffizient und $\tilde{\beta}$

Für die Untersuchung von  $\tilde{\beta}$  ist es notwendig eine Referenzkonzentration auszuwählen, und man kann dann  $\tilde{\beta}$  für die anderen Konzentrationen bzgl. der ausgezeichneten Konzentration untersuchen. Als Referenzkonzentration bietet sich  $c_{\text{ref}} = 0.5$  g/g aus zwei Gründen an: Die Funktion  $(\partial\mu/\partial T)$  Gl. (5.13) hat, ohne den Term  $(\partial\mu^0/\partial T)$ , einen Nulldurchgang im Bereich von  $0.5 - 0.6$  g/g. Außerdem zeigt, wie oben geschildert,  $\tilde{\alpha}$  ein Maximum bei dieser Zusammensetzung. Die Wahl der Referenzkonzentration ist völlig willkürlich, soll aber im Folgenden stets  $c_{\text{ref}} = 0.5$  g/g sein. Abbildung 5.6 zeigt den berechneten Onsagerkoeffizienten  $\tilde{\beta}$  für verschiedene Konzentrationen über einen Temperaturbereich von 273–373 K. Die Werte wurden mit Hilfe von Gl. (5.1) und Gl. (5.10) und den  $\chi$ -Werten aus Tab. 5.1 berechnet. Für die Referenzkonzentration  $c_{\text{ref}} = 0.5$  g/g ist  $(\partial\mu/\partial T)$  definitionsgemäß Null. Somit ergibt sich für  $\tilde{\beta}$ :

$$\tilde{\beta} = D_T c_{\text{ref}} (1 - c_{\text{ref}}) \rho = \frac{D_T \rho}{4}$$

$\tilde{\beta}$  verhält sich für die Referenzkonzentration somit wie der Thermodiffusionskoeffizient selbst. Die Variation über den Temperaturbereich ist um einen Faktor vier kleiner als von  $D_T$  und ändert sich ca. um einen Faktor 3.5 zwischen  $\tilde{\beta} \approx -11 \times 10^{-11}$  kg/mKs und  $\tilde{\beta} \approx -3 \times 10^{-11}$  kg/Ksm. Sowohl für größere als auch kleinere Konzentrationen als die Referenzkonzentration nimmt  $\tilde{\beta}$  zu. Der größte Wert findet sich für die Konzentration  $c = 0.2$  g/g. Für diese Konzentra-



**Abbildung 5.7:** Berechnetes Produkt  $\tilde{\alpha} \left( \frac{\partial\mu}{\partial T} \right)$  für verschiedene Konzentrationen von PDMS ( $M_w = 8945 \text{ g/mol}$ ) und PEMS ( $M_w = 6731 \text{ g/mol}$ ) mit Referenzkonzentration von  $c_{\text{ref}} = 0.5 \text{ g/g}$

tion variiert  $\tilde{\beta}$  zwischen  $\tilde{\beta} \approx -3 \times 10^{-11.7} \text{ kg/K}_{\text{sm}}$  für niedrige Temperaturen und  $\tilde{\beta} \approx -6.4 \times 10^{-11} \text{ kg/K}_{\text{sm}}$  für hohe Temperaturen.

Neben diesen Erkenntnissen für  $\tilde{\beta}$  und  $\tilde{\alpha}$  ist nun vor allem die Frage, wie verhält sich das Produkt  $\tilde{\alpha}(\partial\mu/\partial T)$  zu  $\tilde{\beta}$ , interessant. Abbildung 5.7 zeigt das Produkt aus  $\tilde{\alpha}$  und  $(\partial\mu/\partial T)$  bei einer Referenzkonzentration von  $c_{\text{ref}} = 0.5 \text{ g/g}$ . Für Konzentrationen größer als die Referenzkonzentration ist das Produkt positiv und erreicht Werte von  $0.5 \times 10^{-11} \text{ kg/mKs}$  bis zu  $2 \times 10^{-11} \text{ kg/mKs}$ . Für kleinere Konzentrationen ist das Produkt negativ und nimmt von  $0.1 \times 10^{-11} \text{ kg/K}_{\text{sm}}$  bis hin zu  $1 \times 10^{-11} \text{ kg/K}_{\text{sm}}$  ab. Im Vergleich zu  $\tilde{\beta}$  stellt man somit fest, dass das Produkt aus  $\tilde{\alpha}$  und  $(\partial\mu/\partial T)$  in der gleichen Größenordnung wie  $\tilde{\beta}$  ist, und somit die einzelnen Beiträge in Gl. (5.1) zu gleichen Teilen zu  $D_T$  beitragen.

## 5.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde detailliert aufgezeigt, dass  $(\partial\mu/\partial T)$  nicht eindeutig bestimmt ist, sondern nur die Summe  $(\tilde{\alpha}(\partial\mu/\partial T) + \tilde{\beta})$  eindeutig definiert ist. Anschließend wurde explizit die Berechnung von  $(\partial\mu/\partial T)$  im Rahmen der Flory-Huggins-Theorie aufgezeigt. Als direkte Konsequenz der nicht Eindeutigkeit von  $(\partial\mu/\partial T)$  können weitere Informationen über das Verhältnis von  $\tilde{\alpha}$  zu  $\tilde{\beta}$  nur gewonnen werden, wenn man eine Referenzkonzentration auswählt und alle Verhältnisse auf diese Konzentration bezieht. Hierzu wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl molmassenabhängige als auch konzentrationsabhängige Messun-



gen durchgeführt. Der Diffusionskoeffizient zeigte sich konsistent mit der Literatur. Der Thermodiffusionskoeffizient stellt das fehlende Bindeglied dar, um Informationen über  $\tilde{\beta}$  zu erhalten. Die Berechnung von  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  beruht auf sehr wenigen Literaturdaten für den Wechselwirkungsparameter  $\chi$ , was bei den durchgeführten Rechnungen und Ergebnissen nie vergessen werden darf! Auf dieser Datenbasis von  $\chi$  scheint es, dass  $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$  gleichermaßen zum Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  beitragen. Will man den Thermodiffusionskoeffizient in Polymermischungen modellieren, darf  $\beta$  somit nicht vernachlässigt werden.



## 6 Bestimmung der Transportkoeffizienten im gesamten Einphasengebiet

### 6.1 Einleitung

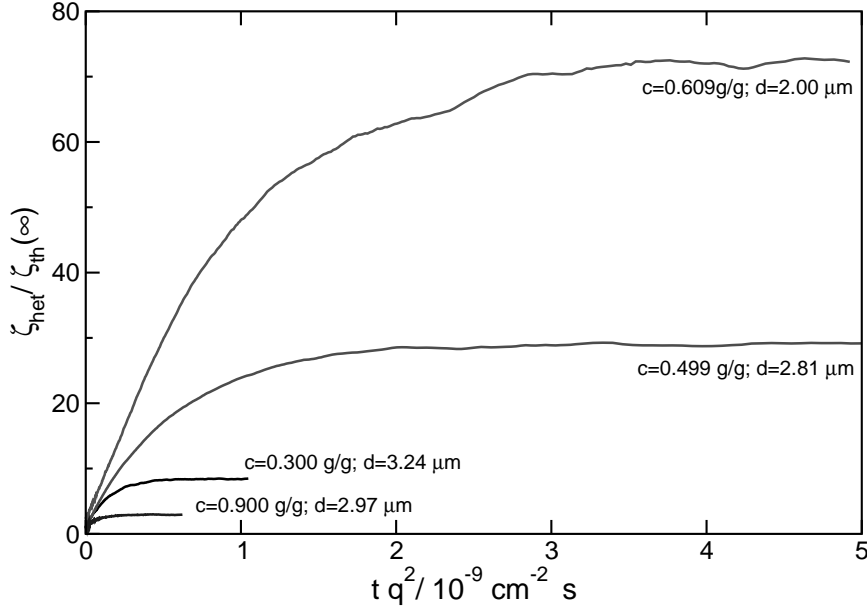
In bisherigen Arbeiten [40, 41] wurde das Augenmerk vor allem auf symmetrische und kritische Mischungen gelegt. Bis dato existiert keine systematische Untersuchung der Transportkoeffizienten über den gesamten Konzentrationsbereich. Ein detailliertes Wissen hierüber ist vor allem zum Verständnis der thermischen Strukturierung (s. Kapitel 7) unerlässlich. Diese große Lücke soll in diesem Abschnitt geschlossen werden.

### 6.2 Probenauswahl und Messmethode

Zur Untersuchung wurde das System PDMS ( $M_w = 16.4 \text{ kg/mol}$ ) und PEMS ( $M_w = 48.1 \text{ kg/mol}$ ) herangezogen. Polymerisationsgrad, Polydispersität und Brechungsindex der reinen Substanzen findet sich in Tab. 3.1. Es wurden Mischungen mit verschiedenen Massenbrüchen  $c$  von PDMS hergestellt und eine vernachlässigbare Menge des Farbstoffes Chinizarin zugegeben. Die Proben wurden unter ausreichend hohen Temperaturen, die zur Ausbildung einer homogenen Phase notwendig sind, gerührt, bis die Probe perfekt gemischt war. Die homogene Phase wurde dann in eine Spektroskopieküvette mit einer Schichtdicke von  $200 \mu\text{m}$  der Firma Hellma eingefüllt. Zur Messung der Transportkoeffizienten wurde die Methode der transienten holographischen Gitter gewählt. Der typische Gitterstrichabstand betrug  $2 \mu\text{m}$  für fast kritische Zusammensetzungen und bis zu  $4 \mu\text{m}$  für nicht-kritische Zusammensetzungen. Die Kontrastfaktoren für die untersuchten Zusammensetzungen sind in Tab. 6.1 auf Seite 74 aufgelistet. Die Entmischungstemperaturen für verschiedene Konzentrationen wurden mit Hilfe einer Trübungsmessung bestimmt und sind in Abb. 6.4 gezeigt.

### 6.3 Ergebnisse

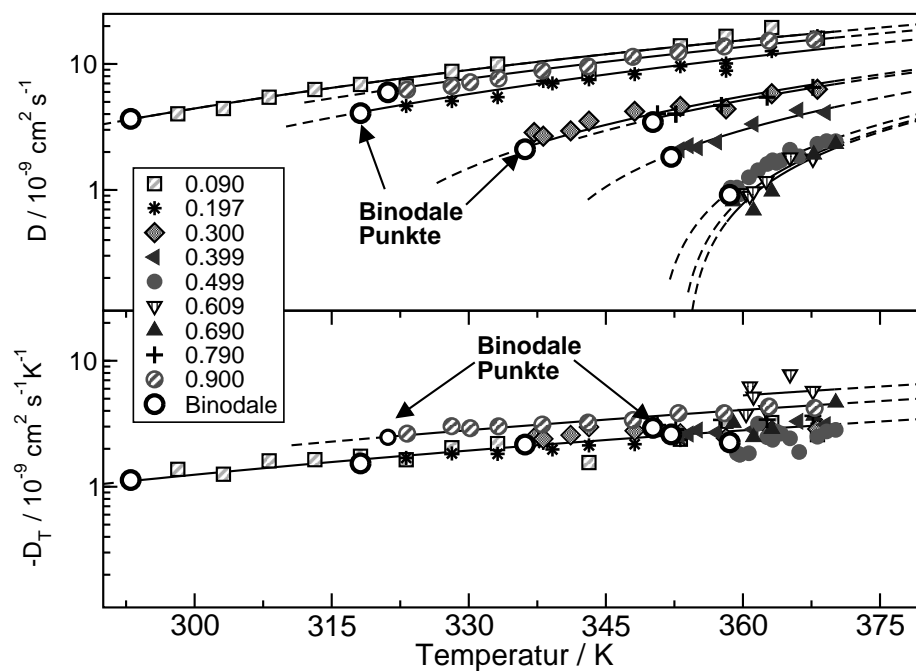
Die kritische Zusammensetzung nach Gl. (2.23) ist  $c_{crit} = 0.612 \text{ g/g}$ . Hier wurde für die fast kritische Zusammensetzung  $c_c = 0.609 \text{ g/g}$  eine kritische Temperatur



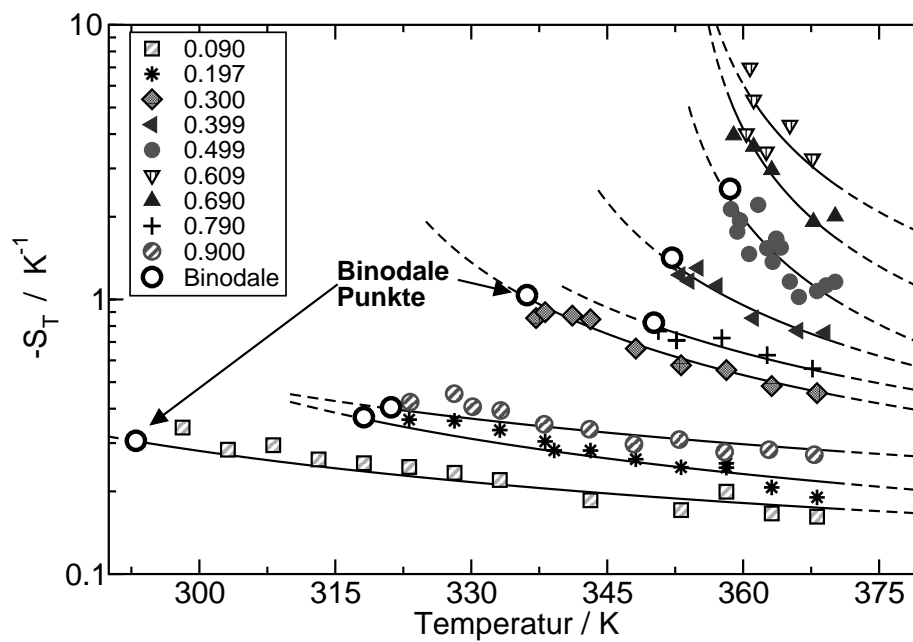
**Abbildung 6.1:** Heterodyne Beugungseffizienz  $\xi_{het}$  für verschiedene Konzentrationen und Gitterstrichabständen  $d$  bei einer Temperatur  $T = 363.15$  K. Es gilt  $q = \frac{2\pi}{d}$ . Alle Kurven sind auf ihr thermisches Signal normiert.

von  $T_c \approx 354$  K gefunden. Abbildung 6.1 zeigt typische Messsignale der transienten holographischen Gitterexperimente bei einer Temperatur  $T = 363.2$  K und verschiedenen Konzentrationen. Die Konzentrationsamplitude der heterodyn Beugungseffizienz  $\zeta_{het}$  ist proportional zum Soret-Koeffizienten  $S_T$ , und die Zeitkonstante des exponentiellen Anstiegs zum Erreichen der Maximalamplitude ist indirekt proportional zum Diffusionskoeffizienten  $D$  (Gl. (4.1)) [74]. Für die fast kritische Zusammensetzung ( $c=0.609$  g/g) ist die Amplitude um beinahe zwei Größenordnungen größer als für nicht kritische Zusammensetzungen. Ebenso nimmt die Zeit zum Erreichen des Plateaus bei Annäherung an die kritische Zusammensetzung stark zu. Dies stellt hohe Anforderungen an die Stabilität des Aufbaus und limitiert die minimal messbaren Diffusionskoeffizienten. Die kleinsten messbaren Diffusionskoeffizienten mit dieser Methode liegen bei  $D \approx 7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  [41].

Die Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten für das gesamte Einphasengebiet sind in Abb. 6.2 und der Soret-Koeffizient in Abb. 6.3 gezeigt.  $D$  zeigt für Konzentrationen nahe  $c_{crit}$  die charakteristische Verlangsamung (*critical slowing down*), wohingegen  $D_T$  kein kritisches Verhalten zeigt und für eine gegebene Konzentration nur aufgrund der thermischen Aktivierung mit der Temperatur variiert [41].  $D_T$  zeigt nur eine schwache Konzentrationsabhängigkeit. Als Konsequenz ist die Temperaturabhängigkeit von  $S_T = D_T/D$  nur schwach für nicht



**Abbildung 6.2:** Diffusionkoeffizient  $D$  und Thermodiffusionskoeffizient  $D_T$  von PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol). Die Legende gibt die verschiedenen Massenbrüche von PDMS an. Für Konzentrationen nahe der kritischen Konzentration verlangsamt sich die Diffusion bei Annäherung an die Phasengrenze. Die durchgezogenen Linien zeigen die Anpassung der Gl. (6.1) für  $D_T$  und Gl. (6.4) für  $D$  an die experimentellen Daten. Die gestrichelten Linien zeigen die Extrapolation in den experimentell unzugänglichen Bereich. Die offenen Kreise markieren die Phasengrenze (binodale Punkte).



**Abbildung 6.3:** Soret-Koeffizienten für verschiedene Konzentrationen von PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol). Die durchgezogenen Linien zeigen die Funktion  $S_T = D_T/D$  mit  $D_T$  und  $D$  gemäß Gl. (6.1) und Gl. (6.4), mit  $D_T^0$  und  $T_{sp}$  aus Tab. 6.1.

kritische Zusammensetzungen und stark ausgeprägt nahe  $c_{crit}$ .  $|S_T|$  erreicht Werte bis zu  $10 \text{ K}^{-1}$  für  $c = 0.609 \text{ g/g}$ , und der gesamte Wertebereich von  $S_T$  überstreicht fast zwei Größenordnungen. Direkt am kritischen Punkt erwartet man eine Divergenz des Soret-Koeffizienten. Deshalb kann er aufgrund kleiner Temperaturerhöhungen in den verwendeten Gitterexperimenten und aufgrund der endlichen Probengröße (*finite size effects*) nicht gemessen werden [154]. Die interpolierten Linien in Abb. 6.2 und Abb. 6.3 sind für kleine Temperaturen durch ihren Schnittpunkt mit der Phasengrenze begrenzt. Diese Binodalen Punkte sind durch offene Kreise markiert. Unterhalb der Binodalen liegt ein metastabiler Bereich, in dem Messungen auf einer kurzen Zeitskala prinzipiell möglich sein sollten. Hier sind jedoch die Experimente durch eine verstärkte Hintergrundstreuung und dem Einsetzen von Keimbildung und Wachstum auf das stabile Einphasengebiet beschränkt worden.

## 6.4 Parametrisierung der Transportkoeffizienten

### 6.4.1 Vorbemerkungen zur Parametrisierung

Um z.B. die Strukturierung von Polymermischungen mit Hilfe von Thermodiffusion (*thermal patterning*) [144] zu verstehen, oder um die Fehlerquellen bei Verwendung von kombinatorischen Bibliotheken zur Phasendiagrammbestimmung zu analysieren [145], ist eine Kenntnis der Transportkoeffizienten über das gesamte Einphasengebiet notwendig. Im Prinzip könnte dies durch eine Parametrisierung der Messdaten aus Abb. 6.2 und Abb. 6.3 mit geeigneten Funktionen und genügend Freiheitsgraden realisiert werden. Um eine einfache physikalisch fundierte Beschreibung zu wählen, soll hier das Pseudospinodalkonzept [21, 37] angewendet werden. Im Rahmen dieses Modells werden Skalengesetze mit den gleichen Exponenten für kritische wie auch nicht kritische Zusammensetzungen angenommen. Der Diffusionskoeffizient verschwindet nicht an der kritischen Temperatur, sondern bei einer spinodalen Temperatur  $T_{sp}$ , welche für ein UCST-System unterhalb der Binodalen liegt.

### 6.4.2 Thermodiffusionskoeffizient

Der untere Graph in Abb. 6.2 zeigt den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  als Funktion der Temperatur im Einphasengebiet. Es gibt kein Anzeichen für eine kritische Verlangsamung von  $D_T$ , und seine Temperaturabhängigkeit folgt aufgrund thermischer Aktivierung einem Arrhenius-Verhalten [41, 95]:

$$D_T = D_T^0 \exp(-T_A/T) \quad (6.1)$$

$c(\text{PDMS})$ [g/g]	$T_{sp}$ [K]	$D_T^0$ [ $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$(\partial n / \partial T)$ [ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ]	$(\partial n / \partial c)$ [ $10^{-2}$ ]
0.090	230.0	1.62	-3.4	-2.4
0.197	265.6	1.50	-3.3	-2.4
0.300	313.4	1.70	-3.7	-2.4
0.399	334.8	1.65	-3.6	-2.4
0.499	350.2	1.32	-3.5	-2.4
0.609	352.6	3.07	-3.7	-2.4
0.690	353.5	1.87	-3.7	-2.4
0.790	316.5	1.91	-3.8	-2.4
0.900	244.8	2.35	-3.8	-2.4

**Tabelle 6.1:** Fittergebnisse für  $T_{sp}$ ,  $D_T^0$  und Kontrastfaktoren für die Polymermischung PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol) bei verschiedenen Konzentrationen  $c$ .

Die Aktivierungstemperatur wurde in Ref. [41] für PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(22.8 kg/mol) zu  $T_A = 1460 \text{ K}$  bestimmt. Mit der gleichen Aktivierungstemperatur liefert Gl. (6.1) ebenfalls eine gute Beschreibung für PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol) in Abb. 6.2. Ein Fit von Gl. (6.1) an die Messdaten mit einer gemeinsamen Aktivierungstemperatur liefert einen fast identischen Wert von  $T_A = 1395 \text{ K}$ . Die  $D_T^0$  Werte ändern sich über den Konzentrationsbereich fast nicht (Tab.6.1). Diese Beobachtung ist ein starker Hinweis darauf, dass die lokale Reibung der einzelnen Polymersegmente, welche bei Polymerlösungen  $D_T$  stark beeinflusst [60, 122], hier nahezu konstant ist.  $D_T^0$  erscheint etwas höher für  $c=0.609 \text{ g/g}$ , aber aufgrund der hohen Entmischungstemperatur konnte nur ein kleiner Temperaturbereich vermessen werden; zusätzlich vergrößert die kritische Verlangsamung der Massendiffusion hier den experimentellen Messfehler von  $D_T$ . Zur Parametrisierung von  $D_T$  wird der Mittelwert von  $D_T^0$  aus Tab. 6.1 genommen. Als endgültige Parametrisierung für  $D_T$  erhält man:

$$D_T = [-1.88 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 (\text{sK})^{-1}] \exp(-1460 \text{ K}/T) \quad (6.2)$$

### 6.4.3 Diffusionskoeffizient

In den Arbeiten von Luettmer-Strathmann [95, 97] wird detailliert der Diffusionskoeffizient einer kritischen Mischung diskutiert und wie folgt angegeben:

$$D = \frac{\tilde{\alpha}^b + \Delta \tilde{\alpha}}{S(0)} \quad (6.3)$$



$\tilde{\alpha}^b$  bzw.  $\Delta\tilde{\alpha}$  sind der Hintergrundanteil bzw. die kritische Verstärkung des Onsagerkoeffizienten. Da die meisten Messungen mindestens 1 K überhalb der Spinodalen durchgeführt wurden, kann  $\Delta\tilde{\alpha}$  vernachlässigt und eine thermische Aktivierung von  $\tilde{\alpha}^b$  mit der gleichen Aktivierungstemperatur  $T_A = 1460$  K wie  $D_T$  angenommen werden [41]. Der klassische Mean-Field-Skalenexponent des Strukturfaktors  $S(0) \sim \epsilon^{-\gamma}$  ist  $\gamma = 1$ , mit  $\epsilon = (T - T_c)/T$ . Gelegentlich wird in der Literatur ebenfalls  $(T - T_c)/T_c$  benutzt, um den Abstand zur kritischen Temperatur zu beschreiben. Für kleine  $\epsilon$  ist kaum ein Unterschied auszumachen, und nahe  $T_c$  verschwindet er vollständig. Aufgrund der nachfolgenden Argumente scheint es jedoch angebracht  $\epsilon$  wie oben definiert zu verwenden.

Im Rahmen des Pseudospinodalkonzepts wird angenommen, dass der Diffusionskoeffizient einer nicht kritischen Mischung ebenfalls durch Gl. (6.3) beschrieben werden kann, wenn die kritische Temperatur  $T_c$  durch die spinodale Temperatur  $T_{sp}$  bei der entsprechenden Konzentration ersetzt wird. Die Zusammenführung obiger Argumente resultiert in einer Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten zu:

$$D = a_0 \frac{T - T_{sp}}{T} \exp(-T_A/T) \quad (6.4)$$

Die Proportionalitätskonstante  $a_0$  kann aus den Messdaten der kritischen Mischung von PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(22.8 kg/mol) aus Ref. [41] mit  $T_c = 311.75$  K zu  $a_0 = 24.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt werden.  $T_{sp}$  ist der einzig freie Fitparameter und wird aus einer Anpassung von Gl. (6.4) an die gemessenen Diffusionskoeffizienten  $D(T)$  für jede Konzentration  $c$  bestimmt. Die durchgezogenen Linien im oberen Graphen von Abb. 6.2 zeigen diese Anpassungen, welche eine exzellente Übereinstimmung mit den gemessenen Daten im Einphasengebiet zeigen. Die angepassten Parameter  $T_{sp}$  sind in Tab. 6.1 zusammengefasst. Die spinodalen Temperaturen variieren über 150 K und sind wie erwartet minimal für die Zusammensetzungen  $c = 0.090 \text{ g/g}$  und  $c = 0.900 \text{ g/g}$ .

Die Verwendung dieses  $a_0$ -Wertes als grobe Näherung für nicht kritische Zusammensetzungen, ja sogar verschiedene Molmassen, benötigt eine Rechtfertigung. Im Folgenden wird ein einfaches physikalisches Bild vorgestellt, welches einen Einblick in die Struktur von Gl. (6.4) gibt. Zugunsten der Übersichtlichkeit und Einfachheit, werden nur symmetrische Mischungen betrachtet, und eine konzentrationsabhängige lokale Reibung, welche nahe am Glasübergang drastisch beeinflusst würde [106], wird nicht berücksichtigt. Ausgehend von Gl. (6.4) ist eine exzellente Beschreibung der Daten möglich, jedoch sollten die erhaltenen spinodalen Temperaturen, aufgrund des zu einfachen physikalischen Modells, nicht zu wörtlich genommen werden. Meier et al. [104, 105, 109] untersuchten

die Diffusion in einer PDMS/PEMS Mischung. Sie starten mit einem Ausdruck

$$D = \frac{\tilde{\alpha}^b}{S(0)} = \frac{\phi(1-\phi)W_0}{S(0)} \quad (6.5)$$

für den klassischen Mean-Field-Anteil aus Gl. (6.3).  $\phi$  ist der Volumenanteil der Komponente A und  $(1-\phi)$  der von Komponente B.  $W_0$  ist der lokale Diffusionskoeffizient, der mit dem Rouse-Diffusionskoeffizient  $D_R^0$  für eine nicht verschlaufte Kette von  $N$  Segmenten durch  $W_0 = ND_R^0$  verknüpft ist. Im Rahmen der Flory-Huggins-Theorie wird der statische Strukturfaktor eines kritischen Systems durch den Wechselwirkungsparameter  $\chi = \chi(T)$  und seinem Wert  $\chi_c$  am kritischen Punkt [8] ausgedrückt:

$$S(0) = \frac{1}{2\chi_c}(1 - \chi/\chi_c)^{-1} \quad (6.6)$$

Das Pseudospinodalkonzept wird eingeführt, indem man  $\chi_c$  für nicht kritische Zusammensetzungen durch den Wechselwirkungsparameter  $\chi_{sp}$  an der Spinodalen ersetzt:

$$D = 2\chi_{sp}\phi(1-\phi)W_0(1 - \chi/\chi_{sp}) \quad (6.7)$$

Der Term  $2\phi(1-\phi)$  kürzt sich heraus, wenn man sich erinnert, dass für symmetrische Mischungen mit gleichem Polymerisationsgrad  $N$  beider Komponenten die Spinodale gegeben ist durch [135]:

$$\chi_{sp} = \frac{1}{2N\phi(1-\phi)} \quad (6.8)$$

Mit der Annahme eines rein enthalpischen Wechselwirkungsparameters  $\chi \sim 1/T$  ergibt sich der Diffusionskoeffizient zu:

$$D = \frac{W_0}{N} \frac{T - T_{sp}}{T} . \quad (6.9)$$

Gl. (6.9) ist äquivalent zu Gl. (6.4) mit einem thermisch aktivierten  $W_0/N = a_0 \exp(-T_A/T)$ . Meier et al. untersuchten die Konzentrationsabhängigkeit von  $W_0$  für ein PDMS/PEMS System bei verschiedenen Temperaturen. Sie fanden nur eine schwache Konzentrationsabhängigkeit innerhalb eines Faktors zwei [105]. Etwas kompliziertere Gleichungen ergeben sich für asymmetrische Mischungen, die generelle Struktur bleibt jedoch erhalten. Die  $N^{-1}$ -Abhängigkeit in Gl. (6.9) führt zu einer Molmassenabhängigkeit. Auch hier erwartet man jedoch nur eine Änderung in der Größenordnung eines Faktors zwei. Eine weitere Fehlerquelle entspringt der Vernachlässigung des entropischen Beitrags des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters. Da das Ziel der Parametrisierung jedoch nicht eine exakte Bestimmung der spinodalen Temperatur ist, stellt Gl. (6.4) eine einfache zweidimensionale Modellfunktion für  $D(T, c)$  dar, welche auf einem geeignetem physikalischen Bild beruht. Der einzig freie Fitparameter, welcher für jede gemessene Konzentration bestimmt wird, ist  $T_{sp}(c)$ .

#### 6.4.4 Soret-Koeffizient

Der Soret-Koeffizient  $S_T = D_T/D$ , welcher aus der experimentell bestimmten stationären Amplitude des Konzentrationssignals berechnet wird, ist in Abb. 6.3 gezeigt. Die durchgezogenen Linien sind durch Kombination von Gl. (6.1) und Gl. (6.4) zu

$$S_T = \frac{D_T}{D} = \frac{D_T^0}{a_0} \left( \frac{T - T_{sp}}{T} \right)^{-1} \quad (6.10)$$

ohne zusätzlichen freien anpassbaren Parameter gewonnen. Verglichen mit dem kritischen Skalenverhalten in der Nähe der Spinodalen trägt die thermische Aktivierung nur schwach zur Temperaturabhängigkeit von  $D$  bei und kürzt sich in  $S_T$  vollständig heraus. Das Phasendiagramm mit den binodalen Punkten und den spinodalen Punkten  $T_{sp}$  ist in Abb. 6.4 gezeigt. Die gestrichelten Linien zeigen einen Fit an die binodalen und spinodalen Punkte. Der Fit an die spinodalen Punkte,

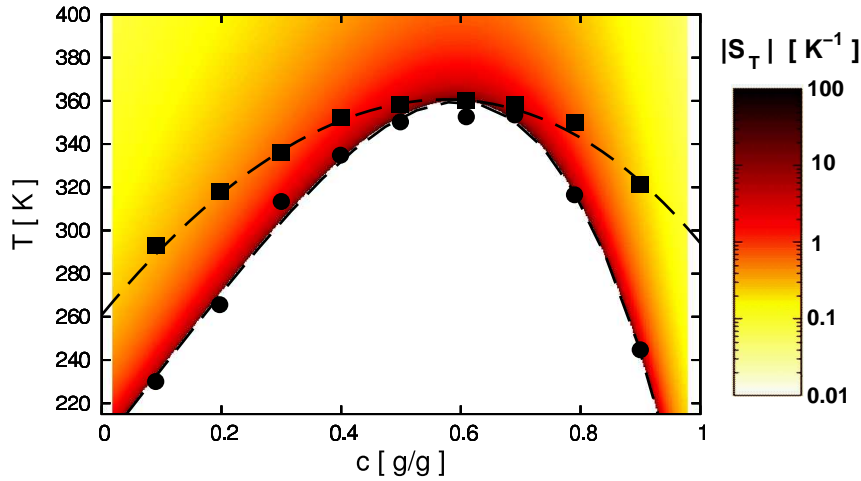
$$T_{sp}(c) = (-423.0 c^4 + 356.8 c + 200.3) \text{K} , \quad (6.11)$$

stellt die Konzentrationsabhängigkeit von  $T_{sp}$  bereit, um die Messdaten mit Hilfe von Gl. (6.4) und Gl. (6.10) zu parametrisieren. Ein ähnliches Phasendiagramm wurde für eine andere Molmasse von PDMS/PEMS von Alig et al. [1, 124] vorgestellt. Die Farbkodierung in Abb. 6.4 zeigt den Soret-Koeffizienten, welcher an der Spinodalen divergiert. Abgesehen von der kritischen Zusammensetzung bleibt der Soret-Koeffizient jedoch an der Phasengrenze (Binodale) endlich.

## 6.5 Übertragbarkeit der Parametrisierung auf andere Molmassen

Die Messungen und die Parametrisierung wurden für eine hohe Molmasse von PDMS (16.4 kg/mol) und PEMS (48.1 kg/mol) mit einer hohen kritischen Entmischungstemperatur  $T \approx 355 \text{ K}$  durchgeführt. Zunächst sollen die Gründe für die Wahl dieser Molmassen zur Parametrisierung angeführt werden. Zur vollständigen Bestimmung der Transportkoeffizienten wird eine große Menge Material benötigt, welches nur in den betrachteten Molmassen vorlag. Mit Hilfe der benutzten temperierbaren Messzelle ist ein Temperaturbereich von  $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$  zugänglich. Durch die Wahl einer hohen Molmasse von PEMS konnte die Entmischungstemperatur an das obere Ende des möglichen Temperaturbereichs verschoben werden. Andererseits war damit gewährleistet, dass selbst für nicht kritische Zusammensetzungen die Entmischungstemperatur noch über  $0^\circ\text{C}$  liegt und somit bis zur Phasengrenze gemessen werden konnte.

Abbildung 6.5 zeigt den Diffusionskoeffizienten  $D$  und den Soret-Koeffizienten  $S_T$  für PDMS (16.4 kg/mol) und verschiedene Molmassen von PEMS. Gezeigt sind

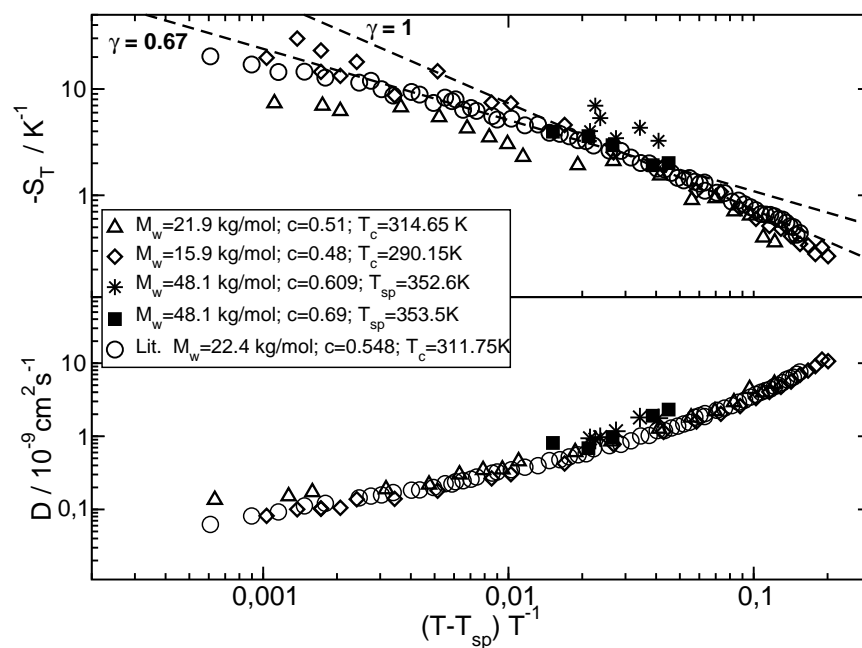


**Abbildung 6.4:** Phasendiagramm für die Polymermischung PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol). Die Entmischungstemperaturen (Binodale) sind durch Trübungsmessungen bestimmt (Vierecke). Die pseudospinodalen Temperaturen (Kreise) resultieren aus einem Fit an Gl. (6.4). Die gestrichelte Linie an die pseudospinodalen Temperaturen (Kreise) zeigt die Parametrierung für  $T_{sp}$ . Die Farbkodierung gibt den Wert des Soret-Koeffizienten im Phasendiagramm wieder.

kritische bzw. fast kritische Konzentrationen aufgetragen gegen die reduzierte Temperatur  $\epsilon$ . Bei dieser Auftragung zeigen alle Molmassen das gleiche Temperaturverhalten, und selbst die absoluten Werte stimmen bis auf einen Faktor zwei überein. Die gestrichelten Linien im Graphen des Soret-Koeffizienten zeigen dessen Skalenverhalten  $S_T \sim \epsilon^{-\gamma}$  mit  $\gamma = 1$  im klassischen Mean-Field-Bereich und  $\gamma = 0.67$  im Ising Bereich. Daraus lässt sich folgende Schlussfolgerung ziehen: Soret-Koeffizient, Diffusionskoeffizient und Thermodiffusionskoeffizient lassen sich durch ein Umskalieren der Temperaturskalen, so dass die kritischen Temperaturen übereinstimmen, für andere Molmassen abschätzen. Diese Erkenntnis wurde benutzt, um die Strukturierung von Polymermischungen mit verschiedenen Molmassen zu simulieren (s. Kapitel 7).

## 6.6 Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden erstmals vollständig die Transportkoeffizienten im gesamten Einphasengebiet einer Polymermischung bestimmt. Sowohl bei kritischen als auch nicht kritischen Zusammensetzungen wurden Messungen bei Temperaturen bis knapp an die Phasengrenze durchgeführt. Die Parametrisierung der Daten wurde mit Hilfe des Pseudospinodalkonzepts und einem ein-



**Abbildung 6.5:** Diffusions und Soret-Koeffizient für kritische und fast kritische Zusammensetzungen von PDMS (16.4 kg/mol) mit verschiedenen Molmassen von PEMS. Die Legende gibt die Molmassen von PEMS, die Konzentration von PDMS und die kritische Temperatur  $T_c$ , bzw. spinodale Temperatur  $T_{sp}$  (siehe Text) an. Zusätzlich sind Literaturdaten aus Ref. [41] eingefügt. Die gestrichelten Linien im oberen Graphen zeigen das Skalenverhalten  $S_T \sim \epsilon^{-\gamma}$  für Mean-Field ( $\gamma = 1$ ) und Ising ( $\gamma = 0.67$ ).

fachen physikalisch motivierten Modell bewerkstelligt, um sie für weitere Untersuchungen handhabbar zu machen. Vor allem die in Kapitel 7 vorgestellte Simulation ist nur durch die Bereitstellung dieser Parametrisierung möglich. Die zweidimensionale Beschreibung, d.h. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit, konnte mit Hilfe eines einzigen Fitparameters  $T_{sp}$  realisiert werden. Durch Vergleich mit anderen Molmassen konnte gezeigt werden, dass die Parametrisierung für einen großen Molmassenbereich angewendet werden kann.

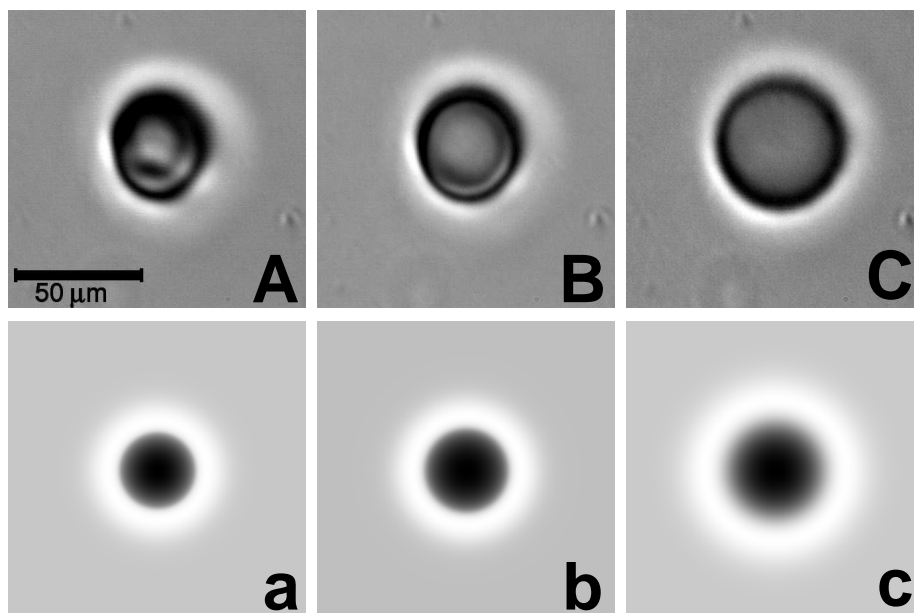
## 7 Strukturierung im Einphasengebiet

### 7.1 Einleitung

Ein bekanntes Verfahren zur Strukturierung von Polymerfilmen sind Fotolackverfahren. Durch Vernetzung bei Belichtung, sei es mit UV-, Röntgen- oder Elektronenstrahlen, lassen sich mit Hilfe von Masken nahezu beliebige Strukturen aufprägen. Böltau et al. [10] zeigten, dass sich die Energielandschaft einer Oberfläche in eine Konzentrationsmodulation einer inkompatiblen Polymermischung übertragen lässt. Dreidimensionale Strukturen lassen sich durch Photopolymerisation, welche durch einen Zwei-Photonenabsorptionsprozess stimuliert wird, herstellen [101]. Durch Laserbelichtung wurde von Fytas und Mitarbeitern eine Musterbildung in einer homogenen Polymerlösung von Polyisopren in n-Hexan gefunden [92, 132]. Die Ursache hierfür ist aber noch nicht verstanden. Ebenfalls wichtig ist Strukturierung zur Herstellung photonischer Kristalle [31]. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neue Methode zur Strukturierung von Polymermischungen vorgestellt. Diese neue Methode beruht auf Thermodiffusion und erlaubt, Konzentrationsmodulationen in Polymerschichten zu erzeugen. In den nachfolgenden Abschnitten werden ausführlich die experimentellen Ergebnisse diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls die Transportkoeffizienten im gesamten Einphasengebiet bestimmt (s. Kapitel 6). Mit Hilfe dieser Messungen war es erstmals möglich numerische Simulationen zur thermischen Strukturierung durchzuführen. Die Ergebnisse der von A. Krekhov durchgeführten Simulation werden erläutert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Abschließend werden Anwendungsmöglichkeiten der thermischen Strukturierung aufgezeigt.

### 7.2 Erste Experimente zur Strukturierung

Die Divergenz des Soret-Koeffizienten am kritischen Punkt, bei dessen Annäherung Werte bis zu  $|S_T| = 10 \text{ K}^{-1}$  und höher berichtet wurden [41, 146], motivierte die Idee Konzentrationsstrukturen zu erzeugen. Bei Verwendung eines fokussierten Laserstrahls sollte es durch die lokale Aufheizung, d.h. Erzeugung eines Temperaturgradienten, möglich sein Konzentrationsmodulationen bis zu 10% und mehr auf der Distanz von wenigen Mikrometern zu erzeugen. Die kleinen Diffusionskoeffizienten und vor allem die kritische Verlangsamung (*critical*



**Abbildung 7.1:** Zeitliche Entwicklung der Struktur nach einer Laserbelichtung von 200 s bei  $T = 311.7\text{ K}$ , d.h.  $\Delta T = 0.8\text{ K}$  über  $T_c$ . Die Laserbelichtung beginnt zur Zeit  $t = 0\text{ s}$  und endet bei  $t = 200\text{ s}$ . Die Bilder sind zu den Zeiten  $t = 200\text{ s}$  (A),  $t = 300\text{ s}$  (B) und  $t = 1100\text{ s}$  (C) aufgenommen. Die untere Bildreihe zeigt die Ergebnisse der Simulation zu den entsprechenden Zeiten  $t = 200\text{ s}$  (a),  $t = 300\text{ s}$  (b) und  $t = 1100\text{ s}$  (c). Die dunklen Bereiche in der Simulation bedeuten eine Anreicherung von PDMS, die hellen Bereiche eine Anreicherung von PEMS. Die experimentellen Bilder zeigen einen hellen Rand aufgrund der resultierenden Zerstreuungslinse, und die Grauwerte können nicht direkt den einzelnen Komponenten zugeordnet werden.



*slowing down*) sollten dafür sorgen, dass diese Strukturen über lange Zeiten stabil sind. Diese Idee wurde in einem einfachen Experiment getestet [144]. Es wurde ein schwach fokussierter Laserstrahl mit einem Radius von ca.  $\omega \approx 15 \mu\text{m}$ , einer Leistung von 20 mW und einer Wellenlänge von 515 nm benutzt, um eine Polymermischung PDMS/PEMS mit den Molmassen  $M_{\text{PDMS}} = 16.4 \text{ kg/mol}$  und  $M_{\text{PEMS}} = 22.8 \text{ kg/mol}$  lokal zu heizen. Die Probe besitzt eine fast kritische Zusammensetzung mit  $c(\text{PDMS}) = 0.536 \text{ g/g}$  und eine kritische Temperatur  $T_c = 310.9 \text{ K}$ . Sie befindet sich in einer Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von  $200 \mu\text{m}$ . Durch die Zugabe einer geringen Menge Chinizarin beträgt die optische Dichte 0.1 bei  $\lambda = 515 \text{ nm}$ . Der Farbstoff Chinizarin sorgt nur für Absorption und ist ansonsten inert. Die Temperaturerhöhung im Strahlzentrum lässt sich zu 5 K abschätzen. Die Problematik der Visualisierung solcher Phasenobjekte ist ausführlich in Kapitel 4 diskutiert. Hier wurde zur Beobachtung die Fokalebene des Objektivs (7x, N.A. 0.2) in die Nähe des unteren Küvettenfensters gelegt. Das Zwischenbild des Objektivs wurde dann direkt, ohne weitere optische Bauelemente, mit einem CCD-Chip, welcher sich ca. 50 cm hinter dem Objektiv befand, aufgenommen. Abbildung 7.1 zeigt die Probe ca.  $\Delta T = 0.8 \text{ K}$  über  $T_c$ . Das Bild (A) in Abb. 7.1 wurde nach einer Laserbelichtung von 200 s aufgenommen, direkt nachdem der Laser abgeschaltet wurde. Während der Laserbelichtung entwickelt sich schnell ein kreisförmiger Rand, dessen Durchmesser langsam anwächst. Aufgrund der sich ausbildenden (Konzentrations-)Zerstreuungslinse bildet sich ein heller Rand und die Mitte erscheint dunkler. Wegen der kritischen Verlangsamung bleibt diese zylindersymmetrische Struktur für lange Zeiten stabil. Bild (B) in Abb. 7.1 wurde 100 s und Bild (C) 15 min nach dem Abschalten des Lasers aufgenommen. Die Struktur hat etwas an Schärfe eingebüßt und ist ein bisschen gewachsen. Ansonsten hat sie aber ihre charakteristischen Eigenschaften beibehalten. Zwar bildet sich auch eine thermische Zerstreuungslinse auf einer Zeitskala  $\tau_{th} \sim \omega^2/4D_{th} \approx 0.5 \text{ ms}$  aus, diese ist jedoch sehr schwach und im Experiment nicht sichtbar. Aufgrund der schnellen Wärmeausbreitung ist das System zu den Zeiten der Bildaufnahme ( $t \gg \tau_{th}$ ) bereits im thermischen Gleichgewicht. Zu diesen Messungen wurde eine Simulation von A. Krekhov durchgeführt, welche in Abb. 7.1 (a)-(c) gezeigt ist [144]. Für die Simulation wurde die erweiterte Diffusionsgleichung (2.11) mit einem konstantem Diffusions- und Thermoeffusionskoeffizienten benutzt. Die starke Kopplung dieser Koeffizienten an Temperatur und Konzentration wurde vernachlässigt, da zu diesem Zeitpunkt hierfür keine Daten vorlagen. Außerdem wurde eine reine 2d-Simulation durchgeführt, bei der keine optischen Effekte berücksichtigt wurden. Daher bedeuten die dunklen Bereiche in der Simulation eine Anreicherung von PDMS, die hellen Bereiche eine Anreicherung von PEMS. Wie oben ausgeführt, entstehen die hellen und dunklen Bereiche in den experimentellen Bildern durch die resultierende Zerstreuungslinse (siehe auch Abb. 4.6), und die Grauwerte können nicht direkt den einzelnen Komponenten



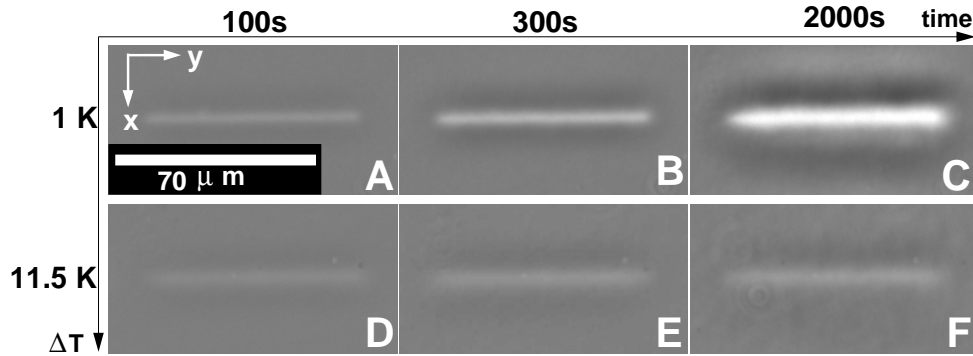
**Abbildung 7.2:** Beliebige Strukturierung von PDMS ( $M_w = 16.4 \text{ kg/mol}$ ) / PEMS ( $M_w = 15.9 \text{ kg/mol}$ ) mit kritischer Zusammensetzung  $c = c_c = 0.48 \text{ g/g}$  und kritischer Temperatur  $T_c = 290.15 \text{ K}$ , bei  $\Delta T \approx 2 - 3 \text{ K}$  über  $T_c$ .

zugeordnet werden. Es kann daher nur die Dynamik der Strukturen verglichen werden, welche qualitativ übereinstimmt.

## 7.3 Beliebige Strukturierung und detaillierte Analyse

### 7.3.1 Möglichkeiten

Zur weiteren Untersuchung der Möglichkeiten der Strukturierung wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Phasenkontrastmikroskop mit Laserscan-Einrichtung aufgebaut. Die Details des Aufbaus sind in Kapitel 4 zu finden. Eine Demonstration der Strukturierungsmöglichkeiten ist in Abb. 7.2 gezeigt. Verschiedene Schriftzüge sind durch schnelles Scannen des Laserstrahls in eine fast symmetrische Polymermischung PDMS ( $M_w = 16.4 \text{ kg/mol}$ ) / PEMS ( $M_w = 15.9 \text{ kg/mol}$ ) mit kritischer Zusammensetzung  $c = c_c = 0.48 \text{ g/g}$  und kritischer Temperatur  $T_c = 290.15 \text{ K}$ , einige Kelvin oberhalb der Entmischungstemperatur, eingeschrieben. Zu dieser Mischung wurde wieder eine geringe Menge an Farbstoff Chinizarin zugegeben, um eine Absorption bei der Schreibwellenlänge des Laser  $\lambda = 515 \text{ nm}$  zu gewährleisten. Man erkennt, dass sich beliebige Strukturen zwischen  $5 - 100 \mu\text{m}$  sehr präzise realisieren lassen. Die Transportkoeffizienten  $D$



**Abbildung 7.3:** Räumliche Modulation der Konzentration durch Scannen eines Lasers entlang der y-Achse mit einer Scan-Frequenz von 20 Hz und einer Laserleistung von 1 mW bei zwei verschiedenen Temperaturen über  $T_c$  (siehe auch Abb. 7.7). Die Bilder (A)-(C) sind bei  $\Delta T = 1$  K zu den Zeiten  $t = 100$  s,  $t = 300$  s und  $t = 2000$  s aufgenommen. Die Bilder (D)-(F) sind zu den gleichen Zeiten, jedoch bei  $\Delta T = 11.5$  K aufgenommen. Die Bilder sind auf erste Bild zur Zeit  $t = 0$  s normiert. Um positive und negative Änderungen darzustellen, ist 127 zu den 8-bit Grauwerten addiert. Grauwerte größer als 127 stellen eine Intensitätszunahme, kleinere Werte eine Intensitätsabnahme dar.

und  $S_T$  für dieses System wurden mit Hilfe von transienten holographischen Gittern bestimmt und sind in Abb. 6.5 gezeigt. Zur Strukturierung befand sich die Probe in einer Saphirzelle mit einer Schichtdicke von  $100 \mu\text{m}$ . Die Zelle wurde selbst gebaut, indem zwei Saphirfenster mit einer Dicke von 1 mm (Länge und Breite:  $30 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ ) mit Hilfe eines Zweikomponenten-Epoxidharzklebers (TorrSeal) verklebt wurden. Als Spacer zwischen den Fenstern diente eine Glasfaser. Nachdem der Kleber ausgehärtet war, konnte die Probe durch eine Bohrung in den Saphirfenstern eingefüllt werden.

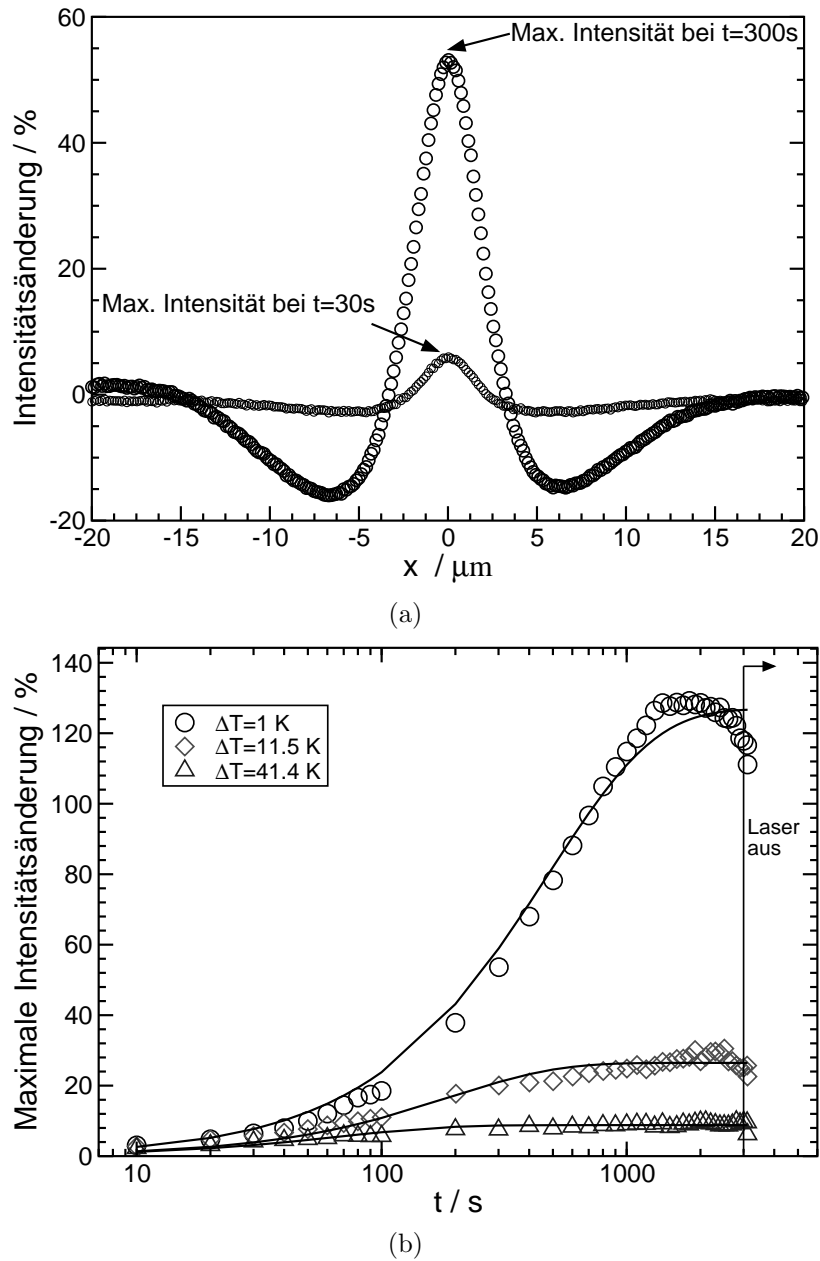
### 7.3.2 Temperatur- und Leistungsabhängigkeit

Zur qualitativen Untersuchung wurde eine einfachere Struktur, eine Linie, gewählt. Mikroskopbilder der Zeitentwicklung dieser Linie sind für zwei verschiedene Temperaturen ( $\Delta T = 1$  K und  $\Delta T = 11.5$  K) über  $T_c$  in Abb. 7.3 gezeigt. Die Laserleistung beträgt jeweils 1 mW. Nach 100 s ist fast kein Unterschied in den Amplituden der Konzentrationsmodulation zu erkennen. Dies deutet auf einen nahezu konstanten Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  hin, welcher die Frühphase der Konzentrationsentwicklung bestimmt. Bei diesen kurzen Zeiten ist die rücktreibende Kraft der Diffusion noch vernachlässigbar. Nach 300 s ist dies für die höhere Temperatur nicht mehr der Fall. Das Wachstum der Linie wird

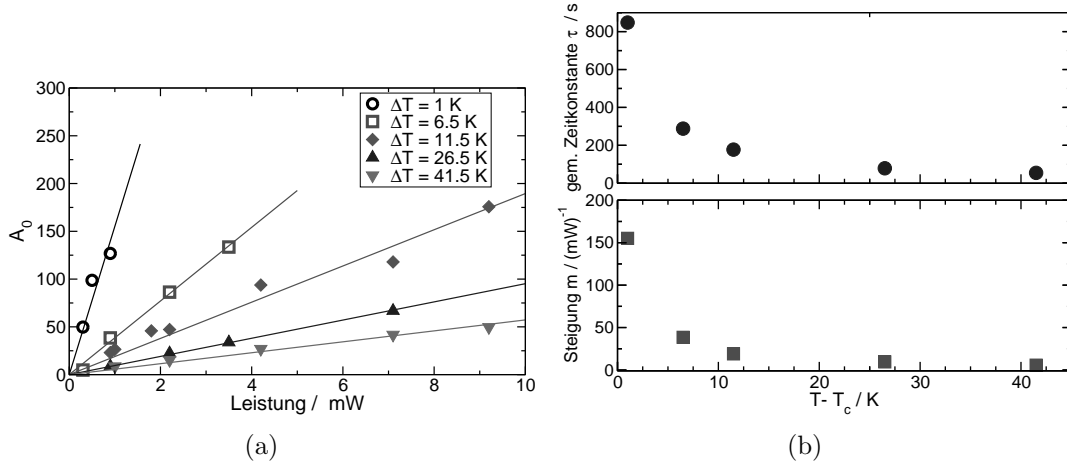
zunehmend durch Ficksche Diffusion und solutale Konvektion eingeschränkt. Außerdem gibt der Soret-Koeffizient selbst eine maximale Modulationstiefe vor. Nahe an  $T_c$  ist die Struktur nach 300 s immer noch innerhalb des ursprünglichen linearen Bereichs und kann weiter zunehmen. Nach 2000 s ist die Linie bei  $\Delta T = 1$  K noch intensiver, wohingegen die Linie für  $\Delta T = 11.5$  K sich fast nicht mehr verändert hat. Aufgrund des verwendeten positiven Phasenkontrastes, bedeuten dunkle Bereiche einen höheren Brechungsindex verglichen mit den hellen Bereichen. Die helle Linie ist von einer dunklen Randzone umgeben. Dies bedeutet, dass PEMS ( $n = 1.428$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ) zur kalten Seite wandert, wohingegen PDMS ( $n = 1.404$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ) sich im heißen zentralen Bereich der Linie anhäuft. Es sei angemerkt, dass die dunkle Randzone nicht nur aufgrund der Anreicherung von PEMS, sondern teilweise auch aufgrund von Halo-Effekten im Phasenkontrastmikroskop entsteht. Dies wird im Zusammenhang mit der Simulation der Strukturierung nochmals genauer diskutiert. An dieser Stelle kann als erstes Zwischenergebnis festgehalten werden, dass die Beobachtungen mit dem Verhalten des Soret-Koeffizienten übereinstimmen. Zwei Intensitätsprofile entlang der x-Achse sind in Abb. 7.4(a) für zwei Zeiten,  $t = 30$  s und  $t = 300$  s, gezeigt. Die Intensitätsänderung in jedem Bildpunkt berechnet sich zu  $(I(t)/I_0 - 1) \cdot 100$ .  $I_0$  ist die Intensität vor Beginn des Schreibens, und  $I(t)$  ist die Intensität zur Zeit  $t$ . Die in Abb. 7.4(a) gezeigte Intensitätsänderung ist über die Länge der erzeugten Linie gemittelt. Mit fortschreitender Zeit werden die Profile ausgeprägter. Die Intensität im Zentrum der Linie ( $x = 0 \mu\text{m}$ ) nimmt um einen Faktor neun zu, während die Linienbreite (FWHM) konstant ( $\Delta x \approx 8 \mu\text{m}$ ) bleibt. Die Intensität in der Randzone nimmt mit zunehmender Zeit ab. Für Entfernungen vom Zentrum größer als  $\pm 15 \mu\text{m}$  ändert sich die Intensität nicht. Dies bedeutet, dass die Probe weit weg vom Zentrum der Linie ihre ursprüngliche Zusammensetzung beibehält.

Die zeitliche Entwicklung der maximalen Intensitätsänderung, die man aus den Intensitätsprofilen bestimmt, ist für verschiedene Temperaturen  $\Delta T$  über  $T_c$  in Abb. 7.4(b) gezeigt. Wie aus dem Verhalten von  $S_T$  und  $D$  erwartet, wächst die Intensität mit der Zeit an und erreicht ein Maximum. Je näher die Temperatur  $\Delta T$  an  $T_c$  ist, umso größer ist die maximal erreichbare Modulationstiefe aufgrund der Divergenz von  $S_T$ . Die Zeit, welche zum Erreichen dieser maximalen Modulationstiefe benötigt wird, nimmt aufgrund der kritischen Verlangsamung des Diffusionskoeffizienten  $D$  zu. Der Schreiblaser wurde nach einer gewissen Zeit abgeschaltet, diese Zeit ist in Abb. 7.4(b) gekennzeichnet. Nach dem Abschalten zerfällt die Linie langsam aufgrund Fickscher Diffusion. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die ersten Punkte nach dem Abschalten gezeigt. Die zeitliche Entwicklung der maximalen Intensität  $I_{max}$  bis zum Abschalten lässt sich durch

$$I_{max} = A_0(1 - \exp[-t/\tau]) \quad (7.1)$$

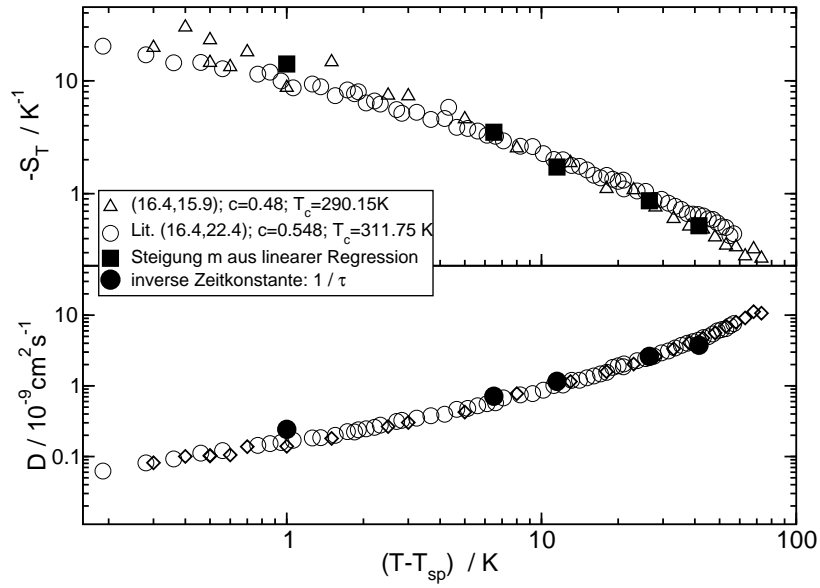


**Abbildung 7.4:** (a) Intensitätsprofil aus den Mikroskopbildern (Abb. 7.3) entlang der x-Achse, gemittelt über die Linienlänge zu verschiedenen Zeiten  $t = 30\text{ s}$  und  $t = 300\text{ s}$ . (b) Zeitliche Entwicklung der maximalen Intensitätsänderung, erhalten aus den Intensitätsprofilen bei einer Laserleistung von  $1\text{ mW}$  und verschiedenen Temperaturen  $\Delta T$  über  $T_c$ . Die durchgezogenen Linien zeigen den Fit nach Gl. (7.1).



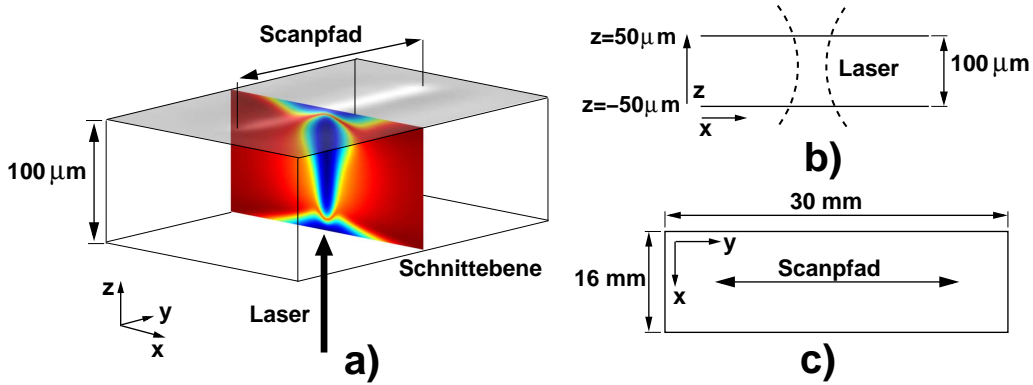
**Abbildung 7.5:** (a) Maximale Modulationstiefe  $A_0$  für verschiedene Temperaturen  $\Delta T$  über  $T_c$  und verschiedene Laserleistungen. Die Leistungsabhängigkeit kann durch eine Ursprungsgerade mit Steigung  $m$  beschrieben werden. (b) Steigung  $m$  und gemittelte Zeitkonstante  $\tau$  bei verschiedenen Temperaturen  $\Delta T$  über  $T_c$ .

näherungsweise beschreiben. Die durchgezogenen Linien in Abb. 7.4(b) zeigen die Anpassung dieser Gleichung an die Messdaten. Die maximale Modulationstiefe wird durch  $A_0$  beschrieben, und  $\tau$  gibt die charakteristische Zeitkonstante zum Erreichen dieser an. Abbildung 7.5(a) zeigt die maximale Intensitätsänderung  $A_0$  für verschiedene Laserleistungen und Temperaturen  $\Delta T$  über  $T_c$ . Die Modulationstiefe kann durch Absenken der Temperatur oder Erhöhen der Laserleistung vergrößert werden. Die Laserleistungsabhängigkeit für jede Temperatur  $\Delta T$  lässt sich durch eine Ursprungsgerade mit Steigung  $m$  beschreiben. Die Steigungen für verschiedene  $\Delta T = T - T_c$  sind in Abb. 7.5(b) gezeigt. Für jede Laserleistung erhält man durch die Anpassung von Gl. (7.1) ebenfalls eine Zeitkonstante. Theoretisch erwartet man aufgrund der Temperaturerhöhung durch den Laser mit zunehmender Laserleistung eine kleinere Zeitkonstante. Die experimentellen Werte streuen jedoch sehr stark, und es kann nur eine gemittelte Zeitkonstante über alle Laserleistungen für jede Temperatur  $\Delta T$  angegeben werden, welche ebenfalls in Abb. 7.5(b) gezeigt ist. Sowohl die Steigung als auch die Zeitkonstante nimmt mit zunehmender Temperatur  $\Delta T$  ab. Abbildung 7.6 zeigt einen gemeinsamen Plot des Soret-Koeffizienten und Diffusionskoeffizienten, gemessen mit Hilfe transients holographischer Gitter und den aus den Mikroskopbildern erhaltenen Werten  $m$  und  $\tau^{-1}$ . Die absoluten Werte der Steigungen bzw. Zeitkonstanten stimmen natürlich nicht mit  $S_T$  bzw.  $D$  überein. Sie müssen zum Vergleich daher erst skaliert werden.  $m$  und  $\tau^{-1}$  wurden so skaliert, dass sie mit den Werten von  $D$  und  $S_T$  bei  $\Delta T = 41.5 \text{ K}$  übereinstimmen. Die Skalierungsfaktoren sind  $m \rightarrow m \cdot (11.9 \text{ K/mW})^{-1}$  und  $\tau^{-1} \rightarrow \tau^{-1} \cdot 261 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ .



**Abbildung 7.6:** Vergleich der skalierten Steigungen  $m$  und der skalierten inversen Zeitkonstanten  $\tau$  (siehe Text) für verschiedene Temperaturen  $\Delta T = T - T_c$  über  $T_c$  mit Soret-Koeffizient und Diffusionskoeffizient. Die Molmassen und Zusammensetzung der PDMS/PEMS Mischung ist in der Legende angegeben. Die Literaturdaten stammen aus Ref.[41].

Die umskalierten Werte stimmen dann exzellent mit der von  $S_T$  und  $D$  vorgegebenen Masterkurve überein. Mit Hilfe dieser einfachen Eichung bieten die Phasenkontrastaufnahmen genügend Informationen den Diffusions- und Soret-Koeffizient zu bestimmen. Außerdem lässt sich PDMS eindeutig als Komponente, die in den durch den Laser geheizten Bereich wandert, identifizieren. Da bei diesen Mikroskopaufnahmen der Brechungsindex näherungsweise entlang der optischen Achse (z-Achse in Abb. 7.7) aufintegriert wird, lassen sich keine Aussagen über die wahre dreidimensionale Konzentrationsverteilung treffen. Die Wärme breitet sich nicht nur horizontal in der Bildebene aus, sondern wandert auch entlang der z-Achse in die Saphirfenster. Deshalb bildet sich eine komplexe dreidimensionale Struktur aus, zu deren Verständnis numerische Simulationen mit temperatur- und konzentrationsabhängigen Transportkoeffizienten notwendig sind. Diese werden weiter unten erläutert. Bereits hier sei vorweggenommen, dass sich ein lokalisierter PDMS-reicher Kanal entlang der Linie ausbildet. Dieser Kanal ist von der Probe mit nahezu ursprünglicher Zusammensetzung umgeben. Nur an den Fenstern findet sich eine starke Anreicherung von PEMS, welche diesen Kanal von den Fenstern abschirmt.



**Abbildung 7.7:** (a) Dreidimensionales Modell der Zelle. Der Laser breitet sich entlang der  $z$ -Achse aus und wird entlang der  $y$ -Achse gescannt. Die zweidimensionalen Simulationen sind in der  $xz$ -Ebene, wie durch die Schnittebene und Skizze (b) angedeutet, durchgeführt. Die Mikroskopaufnahmen sind in der  $xy$ -Ebene aufgenommen, wie in Skizze (c) gezeigt.

## 7.4 Simulationen

Für ein tieferes Verständnis der entstehenden dreidimensionalen Strukturen wurden von A. Krekhov numerische Simulationen durchgeführt [146]. Die Ergebnisse werden hier zum vollständigen Verständnis vorgestellt. Als Eingabedaten wird eine Parametrisierung von konzentrations- und temperaturabhängigen Transportkoeffizienten benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine solche erarbeitet und in Kapitel 6 präsentiert. Es wurde gezeigt, dass sich die Transportkoeffizienten verschiedener Molmassen (Abb. 6.5) durch diese Parametrisierung beschreiben lassen. Für die Simulationen wurden die kritische Temperatur  $T_c$  und die kritische Zusammensetzung aus der Parametrisierung gewonnen. Anschließend wurde die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung für verschiedene Temperaturen  $\Delta T$  über  $T_c$  berechnet.

### 7.4.1 Definition des Problems

Der Ursprung des kartesischen Koordinatensystems wird in die Mitte der Polymerschicht gelegt, mit der  $z$ -Achse senkrecht zu den Saphirfenstern ( $z = \pm L_s/2$ ), wie in Abb. 7.7 gezeigt. Das lokale Heizen der Probe mit dem Laser geschieht entlang der  $z$ -Achse, wobei er gleichzeitig entlang der  $y$ -Achse gescannt wird. Die typische Länge einer Linie ist  $L_{\text{Linie}} \approx 70\ \mu\text{m}$ , die einfallende Laserleistung  $P_0$  ist  $1\ \text{mW}$  und die Scanfrequenz beträgt  $f = 20\ \text{Hz}$ . Die Beschreibung einer



inkompressiblen binären Flüssigkeit im Einphasengebiet unter dem Einfluss eines inhomogenen Temperaturfelds  $T(\mathbf{r})$ , welches durch Absorption  $\alpha_\lambda$  erzeugt wird, ist durch die Wärmeleitungsgleichung (2.5) und die Diffusionsgleichung (2.15) für die Konzentration  $c(\mathbf{r}, t)$  gegeben. Die Navier-Stokes-Gleichung (2.3) ist über die Konvektionsgeschwindigkeit  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  eingebunden, um Konvektion aufgrund lokalen Heizens zu berücksichtigen. Die Wärmequelle  $\dot{Q}$  in Gl. (2.5) ist proportional zur Laserintensität  $I$ .  $\rho$  ist die Massendichte und  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck. Die Intensität des heizenden Gaußstrahls, der in die Polymerschicht bei  $z = L_s/2$  eintritt, ist gegeben durch

$$I = \frac{P_0}{A} \exp \left[ -\frac{2\{x^2 + (y - s)^2\}}{r^2} \right] \exp \left[ -\alpha \left( \frac{L_s}{2} - z \right) \right] ,$$

$$A = \pi r^2/2 , \quad r^2 = r_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2 \right] , \quad (7.2)$$

mit  $\lambda = 515 \text{ nm}$ .  $s = s(t)$  beschreibt das periodische Scannen des Laserstrahls. Im Experiment ändert sich  $s(t)$  von  $-L_{\text{Linie}}/2$  zu  $L_{\text{Linie}}/2$  linear mit der Zeit. Die Dichte in der Navier-Stokes-Gleichung (2.3) hängt von der Temperatur nur durch den Auftriebsterm,

$$\rho = \rho_0 [1 - \beta_T (T - T_0) + \beta_c (c - c_0)] , \quad (7.3)$$

ab.  $\rho_0$  ist die mittlere Dichte bei der Temperatur  $T_0$  (Umgebungstemperatur),  $\beta_T = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_c$  ist der thermische Ausdehnungskoeffizient und  $\beta_c = (1/\rho)(\partial\rho/\partial c)_T$  der solutale Ausdehnungskoeffizient.

#### 7.4.2 Zweidimensionales Modell

Um die Temperatur- und Konzentrationsverteilung in einem Querschnitt (xz-Ebene) in der Mitte der geschriebenen Linie zu beschreiben, wird ein zweidimensionales Modell angenommen. In diesem Modell ist die Linie in der y-Richtung unendlich ausgedehnt. Als Konsequenz sind  $T$ ,  $c$  und  $\mathbf{v}$  von  $y$  unabhängig. Dies ist eine gute Näherung, wenn die Linie viel länger als die Länge des Temperaturabfalls entlang der x-Achse ist. Im Experiment ist die Länge des Temperaturabfalls ca.  $25 - 50 \mu\text{m}$ . Die Intensität des heizenden Laserstrahls ist durch das Mitteln über eine Scan-Periode von Gl. (7.2) bei  $y = 0$ ,

$$I = (P_0/A) \exp \left[ -\frac{2x^2}{r^2} \right] \exp \left[ -\alpha \left( \frac{L_s}{2} - z \right) \right] ,$$

$$A = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{r L_{\text{Linie}}}{\text{erf}(L_{\text{Linie}}/\sqrt{2}r)} , \quad r^2 = r_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi r_0^2} \right)^2 \right] . \quad (7.4)$$

gegeben. Da die Wärmeleitfähigkeit der Saphirfenster ( $\kappa_s = 42 \text{ W/mK}$ ) ca. 250 mal größer als die von PDMS/PEMS ( $\kappa = 0.16 \text{ W/mK}$ ) ist, ist die Annahme perfekt leitender Wände mit einer festen Randbedingung

$$T = T_0 \quad (7.5)$$

für die Polymerschicht an den Grenzen  $z = \pm L_s/2$  und  $x = \pm L_x/2$  gerechtfertigt. Um den Einfluss der lateralen Ränder nicht berücksichtigen zu müssen, wird für die laterale Ausdehnung der Probe  $L_x = 400 \text{ }\mu\text{m}$  angenommen, was die Überwachung der Konzentrationsentwicklung für Zeiten  $t \leq 10^4 \text{ s}$  erlaubt. Die Randbedingung für die Konzentration ist, dass Verschwinden der Normalkomponente Fenstern, d.h. kein Massenfluss durch die Fenster, stattfindet. Um die Ergebnisse der Simulation mit den Experimenten der Phasenkontrastmikroskopie zu vergleichen, wurde Gl. (4.8) zur Berechnung der Intensität  $I_{obj}$ , mit  $p^2 = 1$  und  $t^2 = 0.4$  verwendet. Die Phasenverschiebung

$$\phi = \phi(x) = \frac{2\pi L_s}{\lambda_{\text{hal}}} \frac{\partial n}{\partial c} (\bar{c} - c_0) , \quad (7.6)$$

die ein Lichtstrahl aufgrund der Konzentrationsverschiebung in der Polymerschicht erfährt, wird mit  $\lambda_{\text{hal}} = 550 \text{ nm}$  als Wellenlänge des Lichts der Halogenlampe, einem Kontrastfaktor  $\partial n / \partial c = -2.3 \times 10^{-2}$  der PDMS/PEMS Mischung und der über die Schichtdicke gemittelten Konzentration  $\bar{c}$  berechnet. Gleichung (4.8) gilt unter der Voraussetzung, dass die Breite des Phasenobjekts (d.h. die Ausdehnung in der Ebene senkrecht zum durchlaufenden Licht) viel größer als die Dicke des Phasenobjekts ist. In den Experimenten ist die Breite der Konzentrationsmodulation auf ca.  $10 - 20 \text{ }\mu\text{m}$  ausgedehnt, wohingegen die Dicke  $100 \text{ }\mu\text{m}$  beträgt. Damit ist es nicht möglich Gl. (4.8) direkt zu verwenden. Wie in Kapitel 4 erläutert, hängt die Intensitätsänderung von der genauen Geometrie des Phasenobjekts ab. Um verschiedene Phasenobjekte gleicher Geometrie mit dem Experiment vergleichen zu können, wird deshalb zum Vergleich ein geometrischer Faktor  $K$  in Gl. (4.9) eingeführt. Wie bereits oben gezeigt ist die Linienbreite nur schwach temperatur- und zeitabhängig (Abb. 7.4(a) und Abb. 7.3). Somit kann  $K$  als Fitparameter verwendet werden, um die Experimente mit den Simulationen zu vergleichen.

### 7.4.3 Materialparameter

Da PDMS und PEMS vergleichbare Dichten  $\rho$ , spezifische Wärmekapazitäten  $c_p$  und thermische Diffusivitäten  $D_{th} = \kappa / (\rho c_p) [\text{m}^2/\text{s}]$  besitzen, wurden für die Wärmeleitungsgleichung 2.5 folgende Materialparameter bei Raumtemperatur verwendet [77]: Wärmeleitfähigkeit  $\kappa = 0.16 \text{ W/(m K)}$ , spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p = 1.6 \times 10^3 \text{ J/(kgK)}$  und ein gemessener Absorptionskoeffizient  $\alpha_\lambda = 5 \text{ cm}^{-1}$ . Zusätzlich ist die Temperaturerhöhung aufgrund

des lokalen Heizens gering (weniger als 1 K für  $P_0 = 1$  mW), deshalb können die Parameter  $c_p$  und  $\kappa$  als konstant innerhalb der gesamten Polymerschicht angenommen werden [77]. Die kritische Konzentration  $c_c = 0.5959$  und die kritische Temperatur  $T_c = 359.6$  K für die Simulation sind aus Gl. (6.11) gewonnen. In der Diffusionsgleichung Gl. (2.15) wird der Diffusionskoeffizient  $D = D(T, c)$  (Gl. (6.4)) mit  $T_{sp}$  aus Gl. (6.11) verwendet. Der Thermodiffusionskoeffizient ist durch Gl. (6.2) gegeben. In der Navier-Stokes-Gleichung (2.3) wurde bei der Umgebungstemperatur  $T_0$  die mittlere Viskosität  $\eta_0 = 2.5 \exp\left(-\frac{T_A}{T_0}\right) \times 10^{-3}$  [Pa s] verwendet [39]. Der thermische und solutale Ausdehnungskoeffizient wurde mit Hilfe des Ausdrucks

$$\rho = \left( \frac{c}{\rho_{\text{PDMS}}} + \frac{1-c}{\rho_{\text{PEMS}}} \right)^{-1}, \quad (7.7)$$

mit [38]

$$\rho_{\text{PDMS}} = [0.990 - 7.3 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 273)] \text{ g/cm}^3, \quad (7.8)$$

$$\rho_{\text{PEMS}} = [0.986 - 5.4 \times 10^{-4}(T/\text{K} - 273)] \text{ g/cm}^3, \quad (7.9)$$

berechnet. Das Separations-Verhältnis  $\psi = D_T \beta_c / (D \beta_T)$  für drei verschiedene Temperaturen  $T = T_0$  über der kritischen Temperatur  $T_c$  ergibt:

$$T_0 = T_c + 1 \text{ K} \quad : \quad \psi = 499.5$$

$$T_0 = T_c + 11 \text{ K} \quad : \quad \psi = 55.6$$

$$T_0 = T_c + 41.4 \text{ K} \quad : \quad \psi = 22.3$$

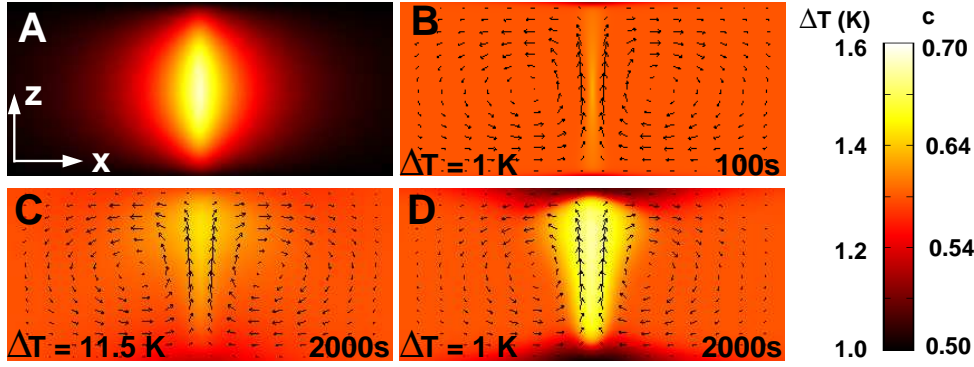
Die angegebenen Separations-Verhältnisse sind mit einem konstantem Soret-Koeffizienten bei der kritischen Zusammensetzung  $c = c_c$  berechnet. Aufgrund der starken Konzentrationsabhängigkeit von  $S_T$  sind die wahren Konzentrationsverschiebungen jedoch kleiner als die für einen konstanten Soret-Koeffizienten. Die Simulationen zeigen, dass für  $T - T_0 < 10$  K die Dichteänderungen aufgrund des Soret-Effekts größer sind, als die von thermischer Ausdehnung verursachten. Nimmt man an, dass bei  $x = 0$  die Konvektionsgeschwindigkeit nur eine  $z$ -Komponente  $v_z \approx v_0[1 - (2z/L_s)^2]$  besitzt, dann kann die Amplitude der Konvektionsgeschwindigkeit zu

$$v_0 \approx \frac{\rho_0 g L_s^2}{8 \eta_0} [\beta_T (T - T_0) - \beta_c (c - c_0)] \quad (7.10)$$

abgeschätzt werden.

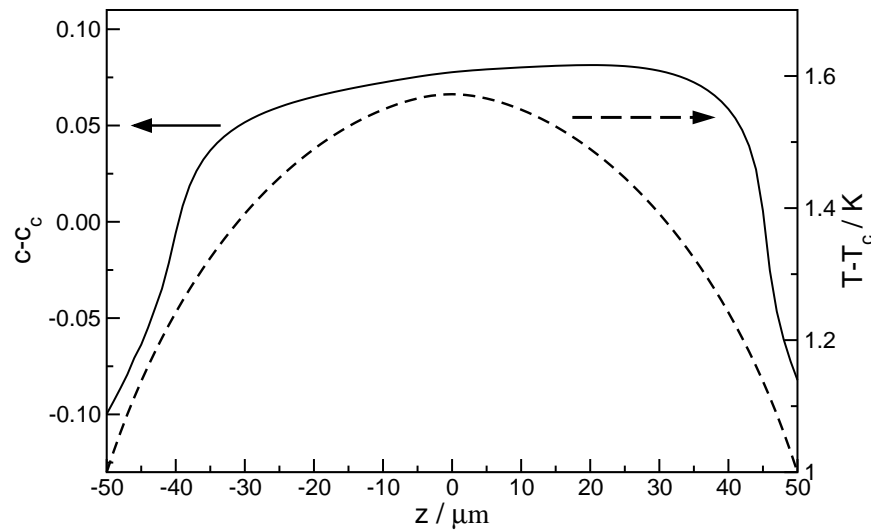
#### 7.4.4 Ergebnisse der Simulation

Die zweidimensionalen Ergebnisse der Simulation sind in Abb. 7.8 gezeigt. Das



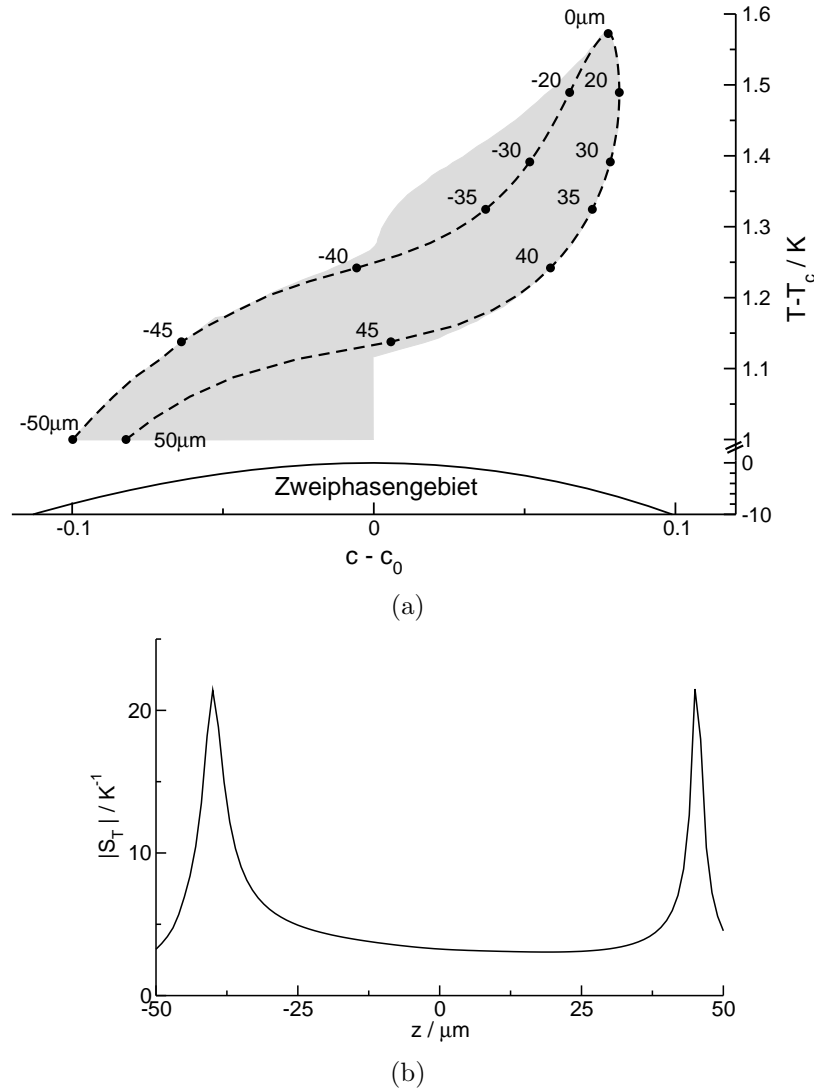
**Abbildung 7.8:** Temperaturprofil (A), Konzentrationsprofil zur Zeit  $t = 100$  s (B),  $t = 2000$  s bei  $\Delta T = 1$  K (D) und bei  $\Delta T = 11.5$  K (C).

vom Laser erzeugte Temperaturprofil ist in Bild (A) von Abb. 7.8 dargestellt. Aufgrund des nahezu konstanten Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  ist das resultierende Konzentrationsprofil für kurze Zeiten ( $t < 100$  s) fast unabhängig von der Proben temperatur. Die überraschend enge und scharfe Konzentrationsverteilung, welche von der breiten Temperaturverteilung induziert wird, beruht auf der Tatsache, dass im Frühstadium  $\nabla^2 T \propto I$  die Konzentrationsverschiebung treibt und nicht  $T$ . Abbildung 7.8 zeigt ebenfalls das Konzentrationsprofil bei  $\Delta T = 11.5$  K (Bild (C)) und  $\Delta T = 1$  K (Bild D) nach  $t = 2000$  s. Bei  $\Delta T = 1$  K ist die Konzentrationsmodulation stärker ausgeprägt als bei  $\Delta T = 11.5$  K. Bei beiden Temperaturen haben die Profile ihre Symmetrie bzgl. der x-Achse aufgrund von solutaler Konvektion verloren. Für lange Zeiten limitiert diese durch den Soret-Effekt getriebene Konvektion die maximal erreichbaren Konzentrationsverschiebungen. Der Gradient zu den Zellenfenstern hin ist aufgrund der konstanten Temperatur an diesen nicht vernachlässigbar. Die Simulationen zeigen, dass der maximal erreichbare Gradient entlang der x-Achse, welcher nahe dem Koordinatenursprung liegt, kleiner als der Gradient entlang der z-Achse am Zellenfenster ist. Dies bewirkt eine starke Verarmung von PDMS an den Zellenfenstern. Die Konzentrations- und Temperaturprofile entlang der z-Achse sind in Abb. 7.9 gezeigt. Man findet eine maximale Temperaturerhöhung von 0.6 K im Zentrum, und eine maximale Konzentrationsverschiebung von  $|c - c_0| \approx 0.1$ . Um darzustellen, welcher Bereich im Phasendiagramm von der strukturierten Probe eingenommen wird, wurde die Temperaturänderung gegen die Konzentrationsverschiebung für jeden Punkt in Abb. 7.10 aufgetragen. An den Zellenfenstern  $z = \pm 50 \mu\text{m}$  ändert sich nur die Konzentration, wohingegen im Probenzentrum ( $z = 0 \mu\text{m}$ ) sich sowohl die Temperatur erhöht, als auch der Anteil an PDMS. In der unteren Hälfte des Graphs ist die parametrisierte Kurve  $T_{sp}$  gezeigt. Zusätzlich ist im oberen Graph der lokale Wert von  $S_T$  entlang der z-Achse eingefügt. Das Heizen mit dem Laser führt immer zu einer lokalen Abnahme des Soret-

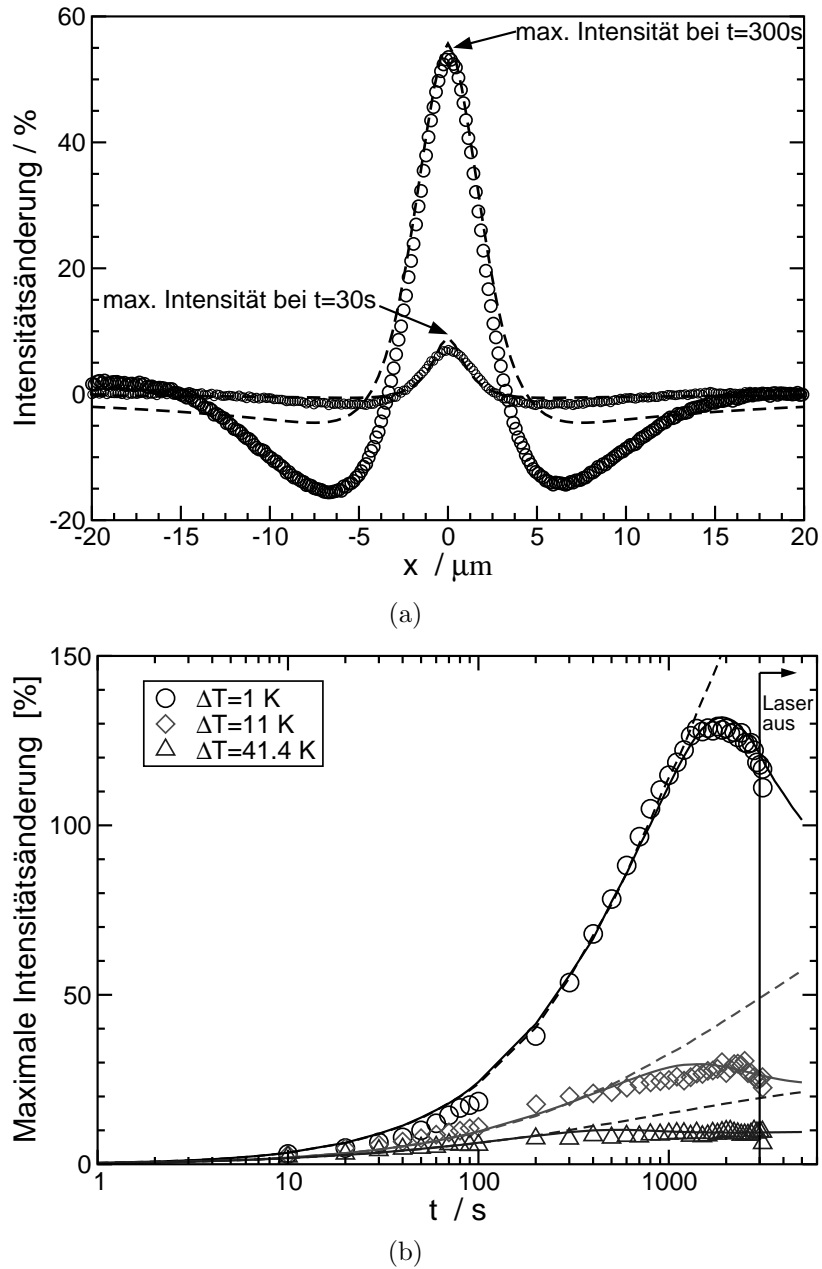


**Abbildung 7.9:** Temperaturprofil (gestrichelte Linie, rechte Achsenbeschriftung) und Konzentrationsprofil (durchgezogene Linie, linke Achsenbeschriftung) entlang der  $z$ -Achse für  $\Delta T = 1 \text{ K}$  und  $t = 2000 \text{ s}$ . Die linke Achse zeigt die Konzentrationsänderung und die rechte Achse zeigt die Temperatur.

Koeffizienten und limitiert somit die maximal erreichbare Konzentrationsmodulation. Um die experimentellen Ergebnisse mit den Simulationen zu vergleichen, wurde die Phasenverschiebung von Licht entlang der  $z$ -Achse berechnet. Diese Phasenverschiebung ist dann mit Gl. (4.9) in eine Intensitätsänderung umgerechnet. Diese Intensitäten werden mit der maximalen Intensitätsänderung, welche man aus den Mikroskopbildern erhält (Abb. 7.4(b)), verglichen. Abbildung 7.11(b) zeigt die theoretischen und experimentellen, Intensitäten. Der geometrische Faktor wurde zu  $K = 1/6.54$  für alle Kurven gewählt. Die Simulation kann alle charakteristischen Eigenschaften reproduzieren. Die Rechnungen ohne Konvektion (gestrichelte Linie in Abb. 7.11(b)) zeigen, dass innerhalb des betrachteten experimentellen Zeitraums kein Intensitätsplateau erreicht wird. Ein Vergleich nicht nur der maximalen Intensität, sondern der Intensität entlang der gesamten  $x$ -Achse ist in Abb. 7.11(a) gezeigt. Die simulierten Intensitätsprofile stimmen über die gesamte Linienbreite mit dem Experiment überein. Für größere Abstände als die Linienbreite zeigen die Experimente eine größere Intensitätsabnahme als die Simulationen. Der Grund hierfür liegt in der Wahl des geometrischen Faktors  $K$ .  $K$  ist größer für Phasenobjekte mit einem größeren Aspektverhältnis (Breite/Höhe). Im Randbereich ist das Aspektverhältnis größer als im Zentrum. Die Konzentrationsverteilung, und damit das Phasenobjekt, von Zentrum und Randbereich unterscheiden sich erheblich. Somit müsste  $K$  separat für den Randbereich angepasst werden. Zusätzlich berücksichtigt Gl. (4.9)



**Abbildung 7.10:** a) Konzentrations- und Temperaturänderung für jeden Punkt entlang der  $z$ -Achse (gestrichelte Linie) bei  $t = 2000$  s und einer Proben temperatur  $T - T_c = 1$  K. Im Zentrum der Probe  $z = 0 \mu m$  erhöht sich die Temperatur und die Konzentration verschiebt sich hin zu einer größeren PDMS Konzentration. An den Zellenfenstern  $z = \pm 50 \mu m$  wird die Probe auf einer konstanten Temperatur  $\Delta T = 1$  K gehalten. Die maximale Konzentrationsänderung befindet sich am unteren Zellenfenster  $z = -50 \mu m$ . Die graue Fläche zeigt, welcher komplexer Bereich von der Probe durch thermische Strukturierung im Phasendiagramm eingenommen wird. Die scharfe rechteckige Kante in der grauen Fläche bei  $T - T_c = 1$  K und  $c - c_0 = 0$  verdeutlicht die Anreicherung von PEMS an den Zellenfenstern. b) Variation des Soret-Koeffizienten  $S_T$  aufgrund der Konzentrationsverteilung entlang der  $z$ -Achse.



**Abbildung 7.11:** Vergleich der Ergebnisse aus der Simulation und dem Experiment. (a) Intensitätsprofil aus den Mikroskopbildern (Abb. 7.3) entlang der  $x$ -Achse, gemittelt über die Linienlänge zu verschiedenen Zeiten  $t = 30\text{s}$  und  $t = 300\text{s}$ . Die gestrichelte Linie stammt aus der Simulation. (b) Zeitliche Entwicklung der maximalen Intensitätsänderung, erhalten aus den Intensitätsprofilen bei einer Laserleistung von  $1\text{ mW}$  und verschiedenen Temperaturen  $\Delta T$  über  $T_c$ . Die gestrichelte (ohne solutale Konvektion) und durchgezogene (mit solutaler Konvektion) Linie stammen aus der Simulation.

keine Halo-Effekte, welche besonders an den Grenzen von Phasenobjekten auftreten und das Bild verändern.

## 7.5 Diskussion und Anwendungsmöglichkeiten

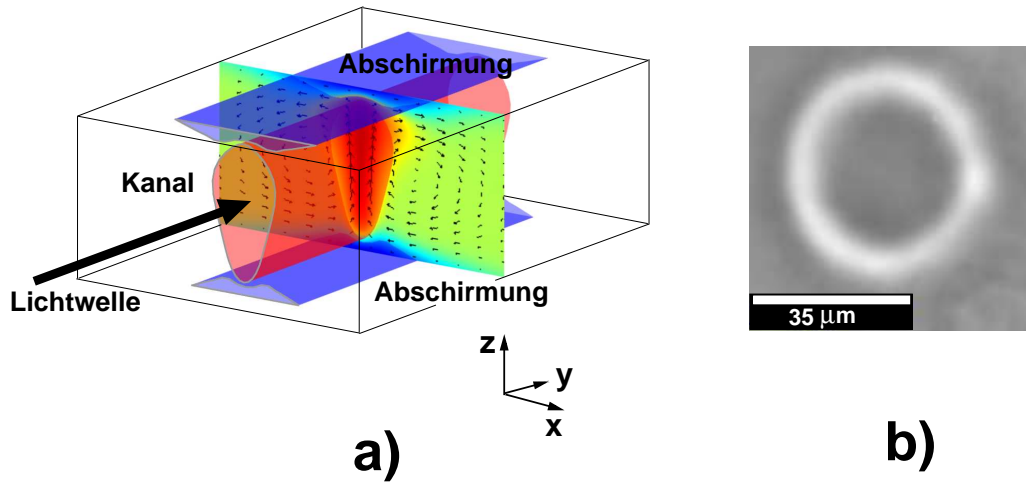
Es konnte gezeigt werden, dass durch einen fokussierten Laserstrahl aufgrund des Soret-Effekts ein beliebiges Konzentrationsmuster in eine Polymermischung eingeschrieben werden kann. Mit Hilfe von Phasenkontrastmikroskopie können die entstehenden Konzentrationsmuster qualitativ ausgewertet werden. Die aus den Mikroskopbildern gewonnene Intensitätsänderung wurde mit den aus TD-FRS Messungen erhaltenen Transportkoeffizienten verglichen. Die maximal erreichbare Modulationstiefe verhält sich wie der Soret-Koeffizient. Die typische Zeit zum Erreichen dieses Maximums verhält sich wie der Diffusionskoeffizient.

Mit Hilfe numerischer Simulationen konnte ein tieferes quantitatives Verständnis der komplexen Temperatur- und Konzentrationsverteilung innerhalb der Probe gewonnen werden. Die Simulation wurde mit Hilfe einer Parametrisierung der Transportkoeffizienten, welche in Kapitel 6 ausführlich dargestellt ist, ermöglicht. Berücksichtigt man das Aspektverhältnis des Phasenobjekts mit einem geometrischen Faktor, zeigt sich eine exzellente Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment (Abb. 7.11(b) und 7.11(a)). Die Simulation zeigt, dass neben Konzentration und Temperatur auch der Soret-Koeffizient eine Funktion des Ortes ist. Dies ist deutlich in Abb. 7.10 zu sehen. Der Graph zeigt den von der Probe eingenommenen Bereich im Phasendiagramm und den Soret-Koeffizient entlang der z-Achse.

In der Frühphase der Konzentrationsentwicklung, ist die Konzentrationsverteilung ein Abbild des schmalen Laserstrahlprofils und nicht der breiten, bereits stationären, Temperaturverteilung. Es zeigte sich, dass die maximal erreichbare Konzentrationsmodulation mit zunehmendem Soret-Koeffizienten zunimmt, aber durch solutale Konvektion limitiert ist.

Aufgrund der verwendeten Saphirfenster findet man einen starken Temperaturgradienten in Richtung der Zellenfenster. Dies führt zu einer starken Anreicherung von PEMS an den Zellenfenstern, welche die kanalartige Struktur entlang der y-Achse von diesen abschirmt. Die Farbkodierung in Abb. 7.8 kann direkt als Brechungsindexverteilung interpretiert werden. Das System PDMS-/PEMS verhält sich so, dass der sich ausbildende Kanal einen kleineren Brechungsindex als die abschirmende Schicht an den Fenstern hat. Trotz dieser Tatsache gibt es keinen physikalischen Grund, dass ein anderes Polymersystem mit umgekehrten Verhalten gefunden werden kann. Dann können die sich ausbildenden Linien als veränderbare Wellenleiter dienen. Abbildung 7.12 (a)





**Abbildung 7.12:** a) Realisierung eines Wellenleiters. An den Zellenfenstern entsteht automatisch eine Abschirmung des Tunnels, welcher als Wellenleiter fungiert. b) Möglichkeit einer Phaseplatte mit Phasenring. Mehrere konzentrische Ringe wirken als Fresnelsche Zonenplatte.

zeigt eine schematische Skizze des sich ausbildenden Kanal, welcher als Wellenleiter fungieren könnte. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist die Herstellung von optischen Phaseplatten. Eine ebene Welle, die die Zelle in  $z$ -Richtung passiert, erfährt durch die eingeschriebene Struktur eine Phasenverschiebung. Abbildung 7.12 (b) zeigt das Beispiel einer ringförmigen Phaseplatte. Ringförmige Phaseplatten finden z.B. in Phasenkontrastobjektiven Anwendung. Die resultierende Phasenverschiebung kann entweder durch die Schreibzeit der Struktur oder durch Variation der Schichtdicke eingestellt werden. In dem hier gezeigten Beispiel mit einer Schichtdicke von  $100\text{ }\mu\text{m}$  und der maximalen Modulationstiefe ergibt sich eine optische Weglängendifferenz von ca.  $300\text{ nm}$ . Mit mehreren konzentrischen Ringen lassen sich Fresnelsche Zonenplatten erzeugen. Die resultierende Linse hat eine fokussierende Wirkung. Im Gegensatz zu z.B. Flüssigkristallen [43, 44, 123] lassen sich diese Linsen rein optisch erzeugen. Langzeitstabilität kann durch die Verwendung eines Polymersystems erreicht werden, dessen eine Komponente einen Glasübergang bei Raumtemperatur besitzt, wie z.B. das System Poly(methylphenylsiloxane) und Poly(styrol) [106].



## 8 Nicht-kritische Polymermischungen

### 8.1 Motivation

Phasenseparation von Polymermischungen war und ist von großem Interesse. Zahlreiche Artikel und Bücher, die sich sowohl mit den experimentellen Aspekten als auch der theoretischen Beschreibung befassen, sind zu diesem Thema erschienen. Beinahe alle Autoren beschreiben das Phasenverhalten durch Gleichgewichtsphasendiagramme. Bei diesen ist der Zustand der Mischung vollständig durch die Angabe der Konzentration, d.h. dem Volumen-oder Massenverhältnis der beiden einzelnen Polymere, und einer konstanten Temperatur gegeben. Vergleichsweise wenige Arbeiten befassen sich mit Polymermischungen und Phasendiagrammen unter dem Einfluss inhomogener Temperaturfelder. Platten und Chavepeyer studierten die Phasenseparation des Systems Nitrobenzol-Hexan und Tri-Ethylamin-Wasser in einem Temperaturgradienten, bei dem die kältere Seite unterhalb und die warme Seite oberhalb der Entmischungstemperatur war [115]. Assenheimer et al. beobachteten die Entstehung von Konvektion und Phasenseparation unter dem Einfluss eines vertikalen Temperaturgradienten [3]. Lee et al. simulierten die spinodale Entmischung einer Polymerlösung in Gegenwart eines Temperaturgradienten [84, 85]. Tanaka et al. untersuchten die Entmischung einer Polymermischung bei periodischen Temperaturmodulationen unter die Entmischungstemperatur [139]. Beim Umgang mit Polymermischungen ist, sowohl zur theoretischen Beschreibung als auch für Experimente, eine genaue Kenntnis des Phasendiagramms unerlässlich. Eine präzise Bestimmung durch Trübungsmessungen ist ein material- und zeitintensiver Prozess. Zur schnellen und effizienten Phasendiagrammbestimmung stellten Meredith et al. eine neue kombinatorische Methode vor [107]. Bei der von den Autoren vorgeschlagenen Methode wird an einen dünnen Polymerfilm, dessen Zusammensetzung durch geschickte Präparation über den gesamten Konzentrationsbereich variiert, ein Temperaturgradient angelegt. Der Temperaturgradient wird senkrecht zum aufgetragten Konzentrationsgradienten angelegt. Auf dem Film bilden sich durch die vorhandenen Temperatur- und Konzentrationsgradienten verschiedene Phasen aus. In einem einzigen Experiment erhält man eine kombinatorische Bibliothek, aus der das gesamte Phasendiagramm, so die Autoren, abgelesen werden kann. Diese Methode unterscheidet sich von herkömmlichen Trübungsmessungsexperimenten (s. Abschnitt 3.2), welche im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt werden, durch das Vorhandensein eines Temperaturgradienten. Im

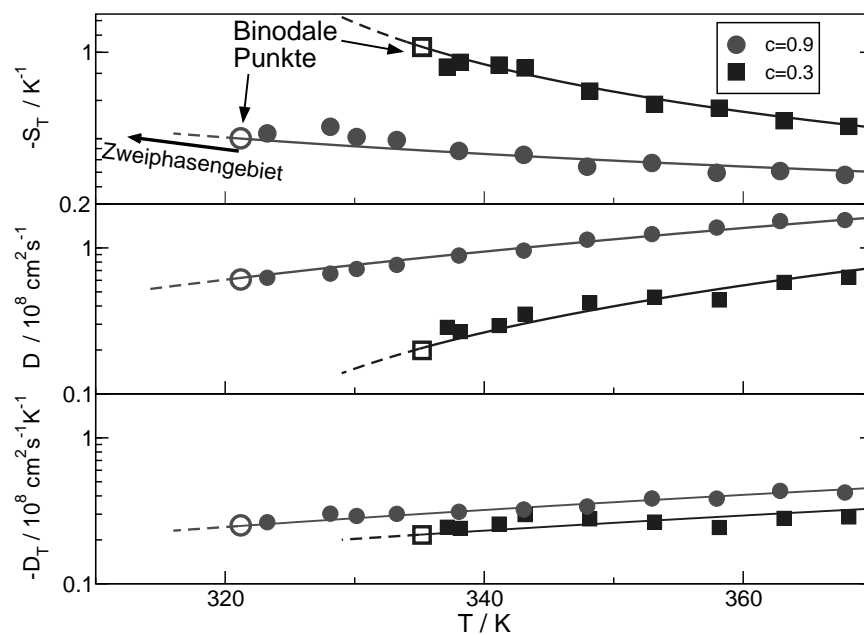
Folgendes wird gezeigt, dass die Methode der kombinatorischen Bibliothek und die dazu durchgeführten Simulationen mit einem konzeptionellen Fehler behaftet sind. Im Allgemeinen sind Konzentration und Temperatur aufgrund des Soret-Effekts nicht unabhängig, der Temperaturgradient verursacht eine lokale Konzentrationsverschiebung. Die Koordinaten der kombinatorischen Bibliothek sind somit nicht mehr orthogonal. Aus der erweiterten Diffusionsgleichung

$$\partial_t c = \nabla \cdot [D \nabla c + c(1 - c) D_T \nabla T] \quad (8.1)$$

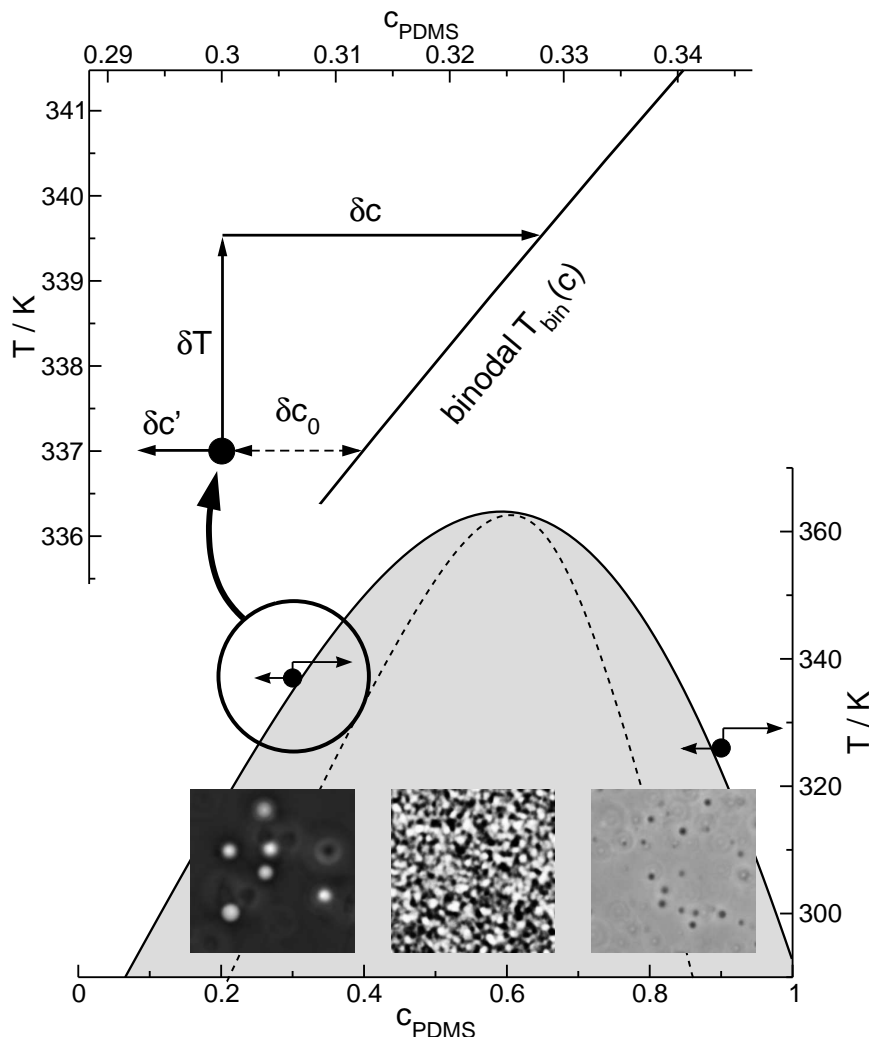
ist ersichtlich, dass bei der kombinatorischen Bibliothek die Position auf der Konzentrationsachse eine Funktion der vorhandenen räumlichen Frequenzen des angelegten Temperaturfelds und der Zeit ist, welche seit Anglegen des Temperaturgradienten vergangen ist. Besonders drastisch zeigt sich dies in der Nähe des kritischen Punktes. Einerseits verlangsamt das *critical slowing down* die Transportprozesse extrem, andererseits aber liegt durch die Divergenz des Soret-Koeffizienten eine besonders starke Wechselwirkung der Konzentration mit dem Temperaturfeld vor [53, 118]. Für eine kritische Zusammensetzung des Systems PDMS/PEMS konnten Soret-Koeffizienten bis zu  $S_T = 20 \text{ K}^{-1}$  gemessen werden [41, 144]. Die Koexistenzkurve in einem ternären System kann durch die Präsenz eines Temperaturgradienten um 20 K über die Entmischungstemperatur verschoben werden [78]. Lalaude et al. [81] und Delville et al. [28, 30] zeigten, dass ein miscellares System durch Zusammenwirken von Thermodiffusion und Elektrostriktion (*optical tweezing*) zur Entmischung gebracht werden kann. Der dramatische Einfluss eines Temperaturgradienten auf das Phaseverhalten einer Polymermischung, bestehend aus PDMS(16 kg/mol) und PEMS(48 kg/mol), soll im Folgenden gezeigt werden.

## 8.2 Erzwungene Entmischung einer Polymermischung mit unterer Mischungslücke durch lokales Heizen

Das System PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol) ist die einzige Polymermischung von der sowohl Phasendiagramm als auch Transportkoeffizienten bekannt sind (s. Kapitel 6). Für zwei verschiedene nicht-kritische Konzentrationen sind die mit TDFRS bestimmten Transportkoeffizienten in Abb. 8.1 gezeigt. Die Proben der Konzentrationen  $c = 0.3 \text{ g/g}$  und  $c = 0.9 \text{ g/g}$  befinden sich in Saphirzellen mit einer Schichtdicke von  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . An die Scan-Spiegel (s. Abschnitt 4.3) wird wahlweise eine Sägezahnspannung oder zwei sinusförmige Wechselspannungen angelegt. Zu den Mischungen ist etwas Farbstoff Chinizarin zugegeben. Durch die absorbierte Energie des Lasers ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) wird die Probe lokal an den Stellen, über die der Laserstrahl gescannt wird, geheizt. Die Proben befinden sich vor dem Einschalten des Lasers im homogenen Einphasengebiet. Die beiden



**Abbildung 8.1:**  $S_T$ ,  $D$  und  $D_T$  von PDMS(16.4 kg/mol)/PEMS(48.1 kg/mol) für zwei verschiedene Konzentrationen ( $c = 0.3$  g/g,  $c = 0.9$  g/g) in Abhängigkeit der Temperatur im Einphasengebiet. Die gestrichelte Linie zeigt den extrapolierten Verlauf in das Zweiphasengebiet. Die offenen Symbole markieren die Binodale. Die Daten wurden aus TDFRS - Experimenten gewonnen. Gestrichelte und durchgezogene Linien entsprechen der Anpassung aus Kapitel 6 mit Gl. (6.1) für  $D_T$ , Gl. (6.4) für  $D$  und  $S_T$  mit  $S_T = D_T/D$ .

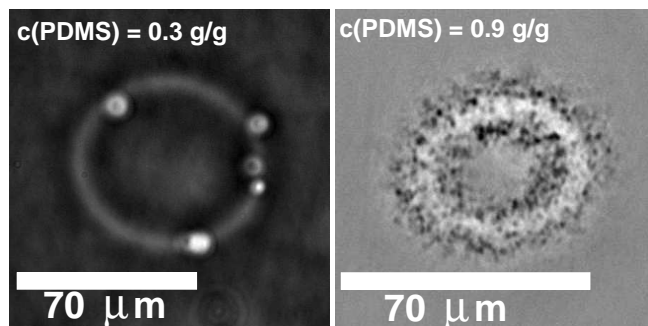


**Abbildung 8.2:** Phasendiagramm der PDMS/PEMS Mischung. Die Binodale wurde durch konventionelle Trübungsmessungen (s. Abschnitt 3.2) bestimmt. Die gestrichelte Linie zeigt qualitativ die Spinodale. Die Ausgangskonzentrationen und Temperaturen der beiden Proben sind durch die gefüllten Kreise gekennzeichnet. Der Bildausschnitt in den Mikroskopbildern entspricht jeweils  $70 \times 70 \mu m^2$ . Die Bilder zeigen die typische Muster von binodaler und spinodaler Entmischung nach einem homogenen Temperatursprung. Die obere Hälfte der Abbildung zeigt eine Vergrößerung um die ursprüngliche Position der Probe  $c = 0.3 \text{ g/g}$  im Phasendiagramm zu verdeutlichen.

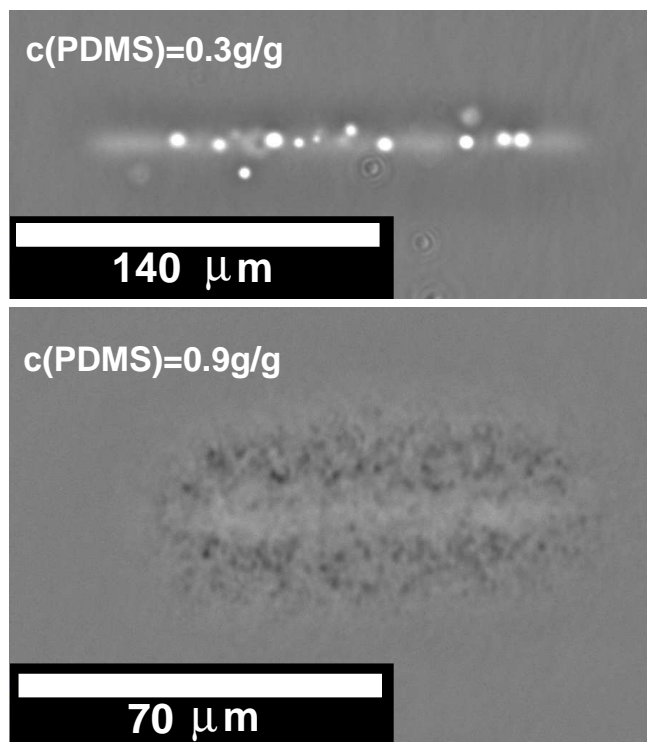
gefüllten Kreise in Abb. 8.2 zeigen die Zusammensetzung und Temperatur der Proben, bevor der Laser angeschaltet wird.

Da das Phasendiagramm eine untere Mischungslücke mit einer kritischen Zusammensetzung von  $c_{crit} = 0.61 \text{ g/g}$  zeigt, erwartet man durch reines Heizen zunächst keine Entmischung. Das lokale Heizen durch den Laser verursacht aber nicht nur eine Erwärmung, sondern durch den Soret-Effekt auch eine Konzentrationsverschiebung. Im geheizten Bereich kommt es zu einer Anreicherung des thermophilen PDMS. Für ein Volumenelement bedeutet dies somit nicht nur eine vertikale Verschiebung zu höheren Temperaturen, sondern auch eine horizontale Konzentrationsverschiebung. Ist die Kopplung zwischen Temperatur und Konzentration stark genug, dann wird ein Volumenelement die Phasengrenze überqueren, und Phasenseparation durch Keimbildung kann beginnen. Dies ist in den Abb. 8.3(a) für einen geheizten Kreis und in Abb. 8.3(b) für geheizte Linien, bei jeweils zwei verschiedenen Konzentrationen ( $c = 0.3 \text{ g/g}$  und  $c = 0.9 \text{ g/g}$ ) gezeigt.

Die Bilder sind mit Hilfe von Phasenkontrastmikroskopie aufgenommen, welche Brechungsindizes, die geringer als die Umgebung sind, heller erscheinen lässt und umgekehrt (s. Abschnitt 4.4.2). Da PDMS ( $n = 1.404$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ), einen kleineren Brechungsindex als PEMS ( $n = 1.428$  bei  $T = 20^\circ\text{C}$ ) besitzt, erscheinen die sich bildenden PDMS-angereicherten Keime der Probe  $c = 0.3 \text{ g/g}$  heller als die Umgebung. Da die Keime einen niedrigeren Brechungsindex als die Umgebung besitzen, kann kein *optical tweezing* stattfinden. Für die Konzentration  $c = 0.9 \text{ g/g}$  überschreitet man die Binodale von der anderen Seite, und die Keime bilden sich im PDMS-armen Gebiet außerhalb des geheizten Bereichs. Da sie sich außerhalb des Laserfokus bilden, tritt auch hier kein *optical tweezing* auf. Für einen detaillierten Einblick in die Konzentrations und Temperaturverhältnisse ist eine vollständige 3-D-Simulation notwendig, deren Details in Abschnitt 7.4 dargestellt sind. Es zeigt sich, dass die PDMS-Anreicherung im Zentrum vor allem durch eine PDMS-Verarmung an den Küvettenfenstern zustande kommt. Diese PDMS-Verarmung entspricht einer PEMS-Anreicherung, welche durch  $\delta c'$  in Abb. 8.2 angedeutet ist. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionszeiten von Masse und Wärme (Lewis Zahl  $L = D_{th}/D \approx 10^3$ ) stellt sich sehr schnell eine stationäre Temperaturverteilung ein, und der Abstand zur Binodalen wächst. Dies entspricht einer vertikalen Verschiebung zu einer höheren Temperatur bei konstantem  $c$ . Dann erst setzt Thermodiffusion ein und verschiebt die Probe im Laserfokus, bei konstanter Temperatur  $T$ , zu einer höheren Konzentration  $c$ . Es stellt sich die Frage, ob die Binodale  $T_{bin}(c)$  erreicht werden kann und, wenn ja, welche Zeit, in Abhängigkeit vom ursprünglichen Abstand  $\delta c$ , dem Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  und der Steigung der Binodalen  $dT_{bin}/dc$ , benötigt wird. Die Zeit, die mindestens benötigt wird, kann folgendermaßen abgeschätzt



(a)



(b) Entmischung bei lokalem Heizen einer Linie

**Abbildung 8.3:** Induzierte binodale Entmischung durch lokales Heizen der Polymermischung PDMS(16.4 kg/mol) / PEMS(48.1 kg/mol) mit einer Laserleistung von 5 mW und zwei verschiedenen Zusammensetzungen wie in den Bildern angegeben. (a) Entmischung bei Heizen eines Kreises. (b) Entmischung bei Heizen einer Linie.



werden: Der stationäre Zustand der Wärmeleitungsgleichung,

$$\partial_t T = D_{th} \Delta T + \frac{\alpha}{\rho c_p} I, \quad (8.2)$$

ergibt

$$\Delta T = -\frac{\alpha}{\kappa} I. \quad (8.3)$$

$I(\vec{r})$  ist die Laserintensität,  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient,  $\rho$  die Dichte,  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität,  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit und  $D_{th} = \kappa(\rho c_p)^{-1}$  die thermische Diffusivität. Durch Einsetzen von Gl. (8.3) in Gl. (8.1) erhält man für kurze Zeiten, bei denen die Konzentrationsverschiebung sehr klein ( $\Delta c \approx 0$ ) und  $D \approx \text{const.}$  ist:

$$\partial_t c = -\frac{\alpha}{\kappa} D_T c_0 (1 - c_0) I \quad (8.4)$$

Steigt die Proben temperatur im Zentrum der Linie um  $\delta T$ , dann ist der Abstand zur Binodalen  $T_{\text{bin}}(c)$ , bevor Thermodiffusion einsetzt,

$$\delta c = \delta c_0 + \delta T \left( \frac{dT_{\text{bin}}}{dc} \right)^{-1}. \quad (8.5)$$

Aus der 3d-Simulation erhält man bei Berücksichtigung der Randbedingungen eine Temperaturerhöhung  $\delta T = 2.5$  K. Die minimale Zeit  $\delta t$ , zum Erreichen der Binodalen kann für den Zeitraum, in dem eine lineare Konzentrationszunahme vorliegt, abgeschätzt werden:

$$\delta t = \delta c / \partial_t c = -\frac{\delta c_0 + \delta T (dT_{\text{bin}}/dc)^{-1}}{D_T c_0 (1 - c_0) I \alpha / \kappa} \quad (8.6)$$

Die Laserleistung betrug 5 mW, welche sich, im Fall der Linie mit  $c = 0.3$  g/g, auf eine Fläche von  $2 \times 200 \mu\text{m}^2$  verteilt. Durch das schnelle Scannen der Linie (20 Hz) ergibt sich eine gemittelte Intensität von  $I = 1.25 \times 10^7 \text{ Wm}^{-2}$ . Die verbleibenden Parameter sind  $c_0 = 0.3$  g/g,  $\delta c_0 = 0.012$ ,  $\alpha = 500 \text{ m}^{-1}$ ,  $\kappa = 0.16 \text{ W(Km)}^{-1}$ ,  $D_T = -2.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2(\text{sK})^{-1}$ ,  $dT_{\text{bin}}/dc = 166 \text{ K}$ . Setzt man diese in Gl. 8.6 ein, so ergibt sich ein untere Schranke von  $\delta t \approx 13$  s, bevor das Zweiphasengebiet erreicht werden kann. Wird als Ausgangspunkt ein Punkt auf der Binodalen gewählt ( $\delta c_0 = 0$ ), verringert sich  $\delta t$ , unabhängig von der Laserleistung, auf 7.3 s. Nach dem Überschreiten der Binodalen vergeht aufgrund des metastabilen Regimes zusätzliche Zeit, bis erste Tropfen auftreten [25, 26, 142]. Im Experiment sind die ersten Tropfen nach ca. 7 min sichtbar geworden. Für die Proben mit Konzentration  $c = 0.9$  g/g konnte, wie erwartet, keine Entmischung im Zentrum der Linie bzw. des Kreises festgestellt werden. Thermodiffusion und die damit verbundene PDMS-Anreicherung im Zentrum der Linie

bewirkt hier eine Verschiebung in das Einphasengebiet. Auch hier findet eine PEMS-Anreicherung nahe dem Zellenfenster, im Randbereich der Linie, statt. Diese PEMS-Anreicherung geschieht ohne wesentliche Temperaturänderung, wie in Abb. 8.2 dargestellt. In den Mikroskopieaufnahmen der Abb. 8.3 erkennt man für die Proben mit  $c = 0.9 \text{ g/g}$ , dass diese Verschiebung ausreicht, um außerhalb der Linie bzw. Kreislinie eine Entmischung zu bewirken. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass PDMS-reiche Bereiche hell und PEMS-reiche Bereiche dunkel erscheinen. Um die Übereinstimmung der entstehenden Tropfen durch Thermodiffusion mit der einsetzenden Entmischung bei Abkühlen der gesamten Probe zu vergleichen, sind in Abb. 8.2 drei typische Entmischungsmuster sowohl für binodale ( $c = 0.3 \text{ g/g}$  und  $c = 0.9 \text{ g/g}$ ) als auch für spinodale Entmischung (Mittelbild mit  $c = 0.61 \text{ g/g}$ ) dargestellt. Durch den Vergleich dieser Entmischungsmuster, mit den durch das lokale Heizen des Laser verursachten, wird sofort ersichtlich, dass die Proben tatsächlich lokal, durch einen Konzentrationsquench, in den metastabilen Bereich der Keimbildung gebracht wurden, aber nicht in den spinodalen Bereich. Nach dem Abschalten des Lasers zerfallen sowohl die eingeschriebenen Strukturen als auch die Tropfen langsam aufgrund von Diffusion. Dies zeigt, dass sich die homogene Probe im Einphasengebiet befindet.

### 8.3 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass eine Polymermischung in einem inhomogenen Temperaturfeld nicht als quasi-Gleichgewichtssystem, in dem nur die lokale Temperatur variiert, betrachtet werden kann, da Temperatur und Konzentration in einer komplexen und zeitabhängigen Weise zusammenhängen. Da der Zweck der kombinatorischen Bibliotheken, welche in der Einleitung diskutiert wurden, die Bestimmung des Phasendiagramms ist, gerade aber das Verhalten in der Nähe von Phasengrenzen und Übergängen, insbesondere nahe dem kritischen Punkt, sehr stark von Nichtgleichgewichtsthermodynamik Beiträgen dominiert wird, ist eine genaue Kenntnis und Berücksichtigung dieser Beiträge unerlässlich. Gerade am kritischen Punkt, an dem der Soret-Koeffizient divergiert, führen bereits kleinste Temperaturunterschiede zu erheblichen Konzentrationsverschiebungen. Hier sei darauf hingewiesen, dass im stationären Zustand nur die Größe der Temperaturdifferenz und nicht der Temperaturgradient entscheidend ist. Ein weiteres Problem entsteht durch die konkurrierenden Prozesse der Diffusion und Phasenseparation, welche auf verschiedenen Zeitskalen stattfinden. Es mag möglich sein, einen Parametersatz zu finden, in dem die Zeitskalen weit genug separiert sind, und Thermodiffusion im Vergleich zur Phasenseparation ausreichend langsam ist und damit vernachlässigt werden kann. Dies würde ein Messfenster sein, in dem die Methode der kombinatorischen Bibliotheken angewendet wer-

den kann. Es scheint, als ob die Experimente in Ref. [107] zufällig in solch einem Fenster durchgeführt worden sind, obwohl Thermodiffusion, sowohl im Design als auch der Analyse, nicht berücksichtigt wurde. Für eine genaue Abschätzung benötigt man die Soret- und Thermodiffusionskoeffizienten im ganzen Phasendiagramm, welche, nach Kenntnis des Autors, nur für das System PDMS/PEMS bekannt sind und im Rahmen dieser Arbeit erstmals bestimmt wurden.



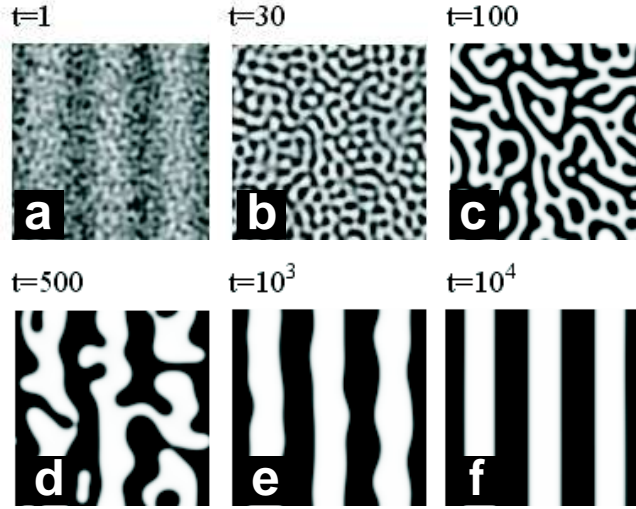
## 9 Strukturierung im Zweiphasengebiet

### 9.1 Motivation

Die Strukturierung und Beeinflussung der Entmischungsmorphologie ist von großem industriellem und wissenschaftlichem Interesse. Dies zeigt unter anderem die Vielzahl von Veröffentlichungen, die sich mit dieser Thematik befassen. Lee et al. [83] untersuchten Entmischung in Gegenwart von geometrischen Inhomogenitäten. Der Einfluss von sphärischer Füllerteilchen wurde sowohl durch Simulationen, als auch Experimente untersucht. Aufgrund der selektiven Affinität einer Komponente zu den Füllerteilchen bilden sich, in der Frühphase der Entmischung, Konzentrationswellen aus. In Gegenwart mehrerer Störstellen kommt es zur Interferenz dieser Konzentrationswellen. Mit fortschreitender Entmischung nimmt jedoch der Einfluss der Füllerteilchen ab, und somit kann die die Füllerteilchen umgebende Konzentrationsmorphologie nicht stabilisiert werden. Die von Chung et al. [22] vorgeschlagene Methode zur Erzeugung unterschiedlicher Morphologien nutzt ebenfalls die Affinität der Komponente Polymethylmethacrylat (PMMA) zur Oberfläche aus. Durch Variation der Konzentration von PMMA können sie bis zu sechs verschiedene Morphologien, von Streifen bis hin zu kreisförmigen Mustern, in einem Polymerfilm realisieren. Um die Musterbildung von binären Metallegierungen zu kontrollieren, wird das Verfahren der gerichteten Erstarrung (*directional solidification*) verwendet [56, 93]. In diesen Experimenten wird die Mischung mit einer konstanten Geschwindigkeit über einen Temperaturgradienten hinweggezogen. Durch die kontinuierliche Temperaturänderung der Probe bildet sich eine Grenzfläche zwischen der flüssigen und festen Phase aus. In Abhängigkeit der Zuggeschwindigkeit entstehen in dieser Grenzfläche komplexe, teils verästelte Muster [93]. Spinodale Entmischung unter dem Einfluss einer Scherströmung wurde von Hashimoto et al. [62] untersucht. Hierbei wurde das System abgeschreckt und die streifenartige Entwicklung der Domänen während der Entmischung bei verschiedenen Scherraten beobachtet. Die entmischenden Domänen bilden sich parallel zur Scherrichtung aus. Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von Strukturen im Mikrometerbereich wurde von Govor et al. [55] vorgestellt. Das Spätstadium der Entmischung in einem dünnen Film wird durch das Verdunsten des Lösungsmittels beeinflusst und führt zur Ausbildung von Tropfen, die nur in diskreten Größen auftreten. Sakurai et al. [127] erzeugten Oberflächenfurchen in einem Polymerfilm, welche durch Konvektion entstehen und deren Größe von der Verdunstungsrate des

Lösungsmittels abhängt. Weiterhin wurden Experimente beschrieben, die den Einfluss der Gravitation auf die Entmischungsmorphologie untersuchen [69, 80]. Um räumlich periodische Entmischungsmuster zu erzeugen legten Tanaka et al. [139] eine sinusförmige Temperaturmodulation an eine Polymermischung an. Durch das Anlegen dieser Modulation, die mit einer Periodendauer von 20 s zwischen Temperaturen im Einphasen- und Zweiphasengebiet schwankt, konnte mit fortschreitender Periode dem Entmischungsmuster in der Spätphase eine Überstruktur aufgeprägt werden. Der Einfluss eines Temperaturgradienten auf die Entmischung wurde 1995 von Okinaka und Tran-Cong untersucht [113]. Der lineare Temperaturgradient wurde so gewählt, dass die Temperatur auf einer Probenseite im Einphasengebiet, auf der anderen im Zweiphasengebiet lag. Der Versuchsaufbau war ähnlich wie der in Abb. 3.4 dargestellte. Sie stellten fest, dass die sich ausbildenden charakteristischen Längenskalen parallel zum angelegten Temperaturgradient kleiner sind als die dazu senkrecht stehenden. Thermodiffusion wurde in diesem Zusammenhang von den Autoren nicht diskutiert, wobei diese jedoch gerade in solchen Experiment nicht zu vernachlässigen ist, wie die Experimente im Rahmen dieser Arbeit zeigen [145]. Der Soret-Effekt im Zweiphasengebiet wurde von Nambu et al. 2004 berücksichtigt [111, 128]. Die Autoren berichten von Experimenten unter dem Einfluss eines linearen Temperaturgradienten, der über die gesamte Probendicke anliegt. Sie erzeugten dadurch solutale Konvektion und beobachteten ungewöhnliche Entmischungsmuster. Abgesehen von der Größe des Temperaturgradienten können sie die Entmischungsmorphologie nicht bzw. nur sehr schwach kontrollieren. Außerdem sind die entstehenden Muster stets über die gesamte Probe ausgebreitet. Die nachfolgend beschriebenen Experimente sind durch die 2d-Simulationen von Krekhov und Kramer [76] motiviert, und sind in dieser Art, nach Kenntnis des Autors, noch nie durchgeführt worden. Wie in Abschnitt 2.7.2 erläutert fanden sie heraus, dass durch Thermodiffusion eine forcierte Entmischung bewirkt werden kann. In Abb. 9.1 ist die zeitliche Entwicklung der forcierten Entmischung gezeigt, wenn die Modulationsamplitude  $a_{min}$  (Gl. (2.43)) ausreichend groß gewählt wird. Die Struktur des periodischen Temperaturprofils ist schwach im ersten Bild 9.1 (a) zu erkennen. Mit fortschreitender Zeit [Bild 9.1 (b)-(c)] scheint zunächst die spinodale Entmischung die Oberhand zu gewinnen, bevor sich streifenartige Domänen (Bild 9.1 (d)-(f)) ausbilden, welche dann stabil sind. Setzt man typische Werte einer PDMS( $N_{PDMS} = 260$ ) / PEMS( $N_{PEMS} = 248$ ) Mischung, wie in Ref. [104] gegeben, mit  $\chi = a + b/T = 2.9 \times 10^{-3} + 3.22 \text{ K}/T$ ,  $T_c = 333 \text{ K}$  und  $\phi_c = c = 0.535 \text{ g/g}$ , ein, so ergibt sich für die notwendige Modulationsamplitude Gl. (2.43):

$$a_{min} = S_T \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\chi_{crit}^2 T_c^2 \sqrt{N_{PDMS} N_{PEMS}}}{\beta |T - T_c|}} c(1 - c) \delta T_0 \approx S_T \frac{4 \delta T_0}{\sqrt{|T - T_c|} \cdot 1/\text{K}} \quad (9.1)$$



**Abbildung 9.1:** Zeitliche Entwicklung der Phasenseparation bei angelegtem periodischem Temperaturprofil. Abb. reproduziert aus [76]

Gemäß den Simulationen sollte ein  $a_{min} \approx 10^{-2}$  ausreichend sein, um die forcierte Entmischung zu bewirken. Für  $S_T \approx 10 \text{ K}^{-1}$  und  $\Delta T = |T_c - T| = 1 \text{ K}$  bedeutet dies für die Temperaturamplitude  $\delta T_0 \approx 0.2 \text{ mK}$ , was mit holographischen Gittern [74] leicht erreicht werden kann. Nachfolgend werden nun die Ergebnisse der Experimente erläutert, zuerst wird die Strukturierung durch einen fokussierten Laserstrahl vorgestellt. Anschließend wird die Stabilität einer Linie im Zweiphasengebiet untersucht, und abschließend werden die Ergebnisse einer periodischen Strukturierung vorgestellt.

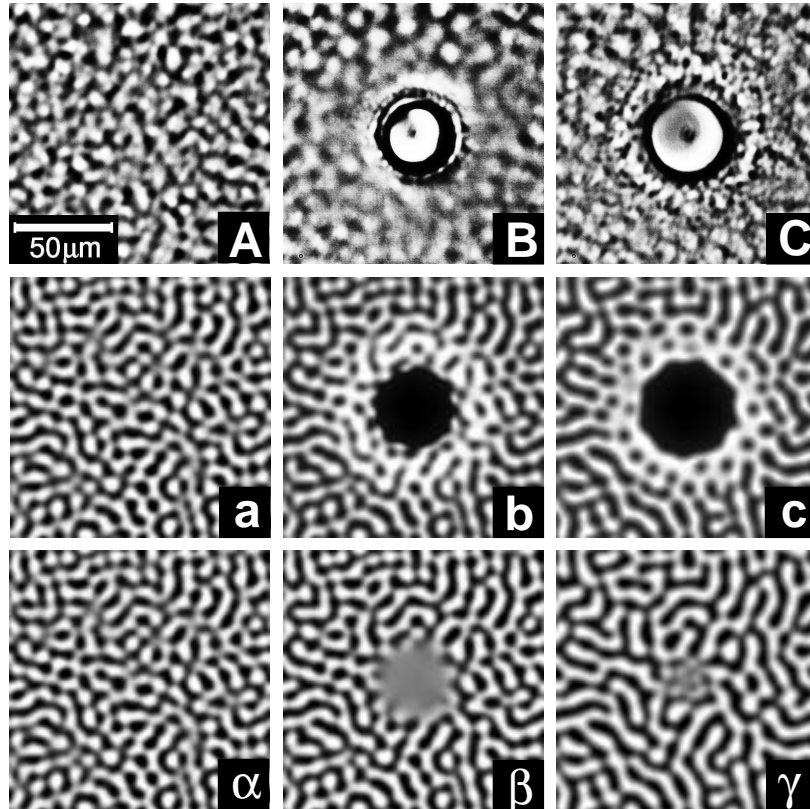
## 9.2 Manipulation durch Laserspot

Die erste zu klärende Frage ist, ob eine Beeinflussung durch Thermodiffusion im Zweiphasengebiet prinzipiell möglich ist [144]. Hierzu wurde ein schwach fokussierter Laserstrahl mit einem Durchmesser von ca.  $30 \mu\text{m}$ , einer Leistung von  $20 \text{ mW}$  und einer Wellenlänge von  $515 \text{ nm}$  benutzt, um eine Polymermischung PDMS/PEMS mit den Molmassen  $M_{\text{PDMS}} = 16.4 \text{ kg/mol}$  und  $M_{\text{PEMS}} = 22.8 \text{ kg/mol}$  lokal zu heizen. Die Probe besitzt eine fast kritische Zusammensetzung mit  $c(\text{PDMS}) = 0.536 \text{ g/g}$ , eine kritische Temperatur  $T_c = 310.9 \text{ K}$  und befindet sich in einer Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von  $200 \mu\text{m}$ . Durch die Zugabe einer vernachlässigbaren Menge Chinizarin beträgt die optische Dichte 0.1. Die Temperaturerhöhung im Strahlzentrum lässt sich zu ca.  $5 \text{ K}$  abschätzen. Da für diese ersten Messungen noch kein Phasenkontrastmikroskop zur Verfügung stand, wurde zur Beobachtung die Fokalebene des Objektivs ( $7\times$ , N.A.0.2) in die

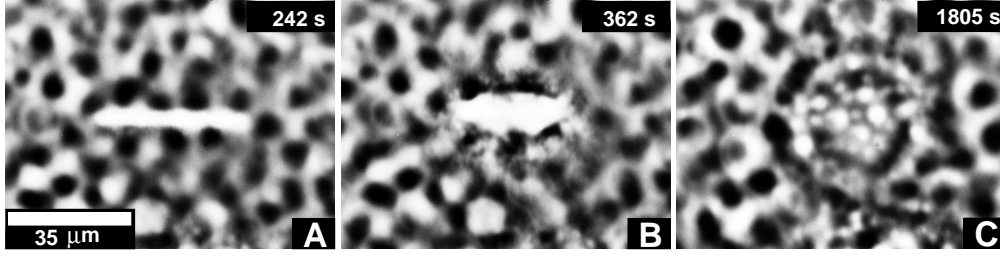
Nähe des oberen Küvettenfensters gelegt. Das Zwischenbild des Objektivs wurde dann direkt, ohne weitere optische Bauelemente, mit einem CCD-Chip, welcher sich ca. 50 cm hinter dem Objektiv befand, aufgenommen. In Ref. [58] wird diese Methode zur Visualisierung ausführlich diskutiert und gezeigt, dass der sichtbare Kontrast im wesentlichen von Streuung an den Phasengrenzen zwischen Domänen unterschiedlicher Brechungsindizes herrührt. Für das verwendete System kann die Zusammensetzung der Domänen aus dem Flory-Huggins-Modell abgeschätzt werden, daraus lässt sich über die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex der Brechungsindexunterschied zu  $10^{-2}$  abschätzen, und er ist somit ausreichend zur Erzeugung des notwendigen Kontrastes. Obwohl die Details der entstehenden Muster nicht direkt den zwei Phasen entsprechen, wird dennoch die wesentliche räumliche Periodizität der Domänen richtig wiedergegeben. Diese Übereinstimmung zwischen Videobildgebung und der Bestimmung des Strukturfaktors durch Lichtstreuung wurde von Guenoun et al. [58] und Harrison et al. [59] gezeigt.

Abbildung 9.2 zeigt ein typisches Experiment bei einer Temperatur von 0.5 K unterhalb der kritischen Temperatur. Die Probe wurde ca. 120 min vor Durchführung des Experiments in den spinodalen Bereich abgeschreckt, damit die Oberflächenbenetzung bereits weit genug fortgeschritten ist und den Blick auf das Volumen (*bulk*) freigibt (s. Kapitel 3). Die spinodale Entmischung im Volumen ist zu dieser Zeit im Übergangsbereich und das Domänenwachstum durch  $q \sim t^{-1/3}$  bestimmt. Eine Fouriertransformation des Bildes 9.2(A), welches kurz vor dem Einschalten des Lasers aufgenommen wurde, liefert eine charakteristische Längenskala von  $10 \mu\text{m}$ . Abbildung 9.2(B) wurde 100 s nach einer Laserbelichtungszeit von 200 s aufgenommen. Da aus absoluten Grauwerten keine zusätzliche Information gewonnen werden kann, ist in den gezeigten Bildern zur Kontrastverbesserung ein Histogramm-Ausgleich der Grauwerte vorgenommen worden. Das spinodale Muster verschwindet während der Laserbestrahlung vollständig im Zentrum des Laserspots. Nachdem der Laser abgeschaltet wird, bleibt die kreisförmige Struktur lange Zeit erhalten und zerfließt nur sehr langsam [Abb. 9.2 (B) und 9.2 (C)]. Zudem entwickelt sich ein Ring mit unregelmäßiger Struktur 9.2 (C), dessen Durchmesser langsam wächst und sich vom Zentrum wie eine sphärische Welle ausbreitet. Um diese experimentellen Ergebnisse mit numerischen Vorhersagen zu vergleichen, wurden von A. Krekhov Simulation durchgeführt. Zur Simulation im Zweiphasengebiet wurde die in Kapitel 2.7.2 vorgestellte erweiterte Cahn-Hilliard-Gleichung verwendet. Es wurden die konzentrationsunabhängigen Thermodiffusion-, Soret- und Diffusionskoeffizienten aus Ref. [41] verwendet. Die Messungen der Transportkoeffizienten an PDMS/PEMS zeigen, dass die Lewis Zahl, welche das Verhältnis zwischen thermischer Diffusivität und Massendiffusion angibt, in der Größenordnung von  $10^3$  liegt. Deshalb kann die Wärmeleitungsgleichung 2.1 für den stationären Fall,





**Abbildung 9.2:** Zeitliche Entwicklung der Struktur nach einer Laserbelichtung 0.5 K unterhalb  $T_c$ . Die Laserbelichtung beginnt bei  $t = 0$  s und endet bei  $t = 200$  s. Die Bilder sind bei  $t = 0$  s (A),  $t = 300$  s (B) und  $t = 700$  s (C) aufgenommen. Die zweite und dritte Bildreihe zeigen die Ergebnisse der Simulation bei gleichen Zeitschritten mit (a)-(c) und ohne Soret-Effekt ( $\alpha$ )-( $\gamma$ ).



**Abbildung 9.3:** Zeitliche Entwicklung einer  $45\,\mu\text{m}$  langen geschriebenen Linie im Zweiphasengebiet bei einer Temperatur  $\Delta T = 1\,\text{K}$  unterhalb der kritischen Temperatur. Die Laserbelichtung wurde zur Zeit  $t = 0\,\text{s}$  gestartet und zur Zeit  $t = 242\,\text{s}$  abgeschaltet.

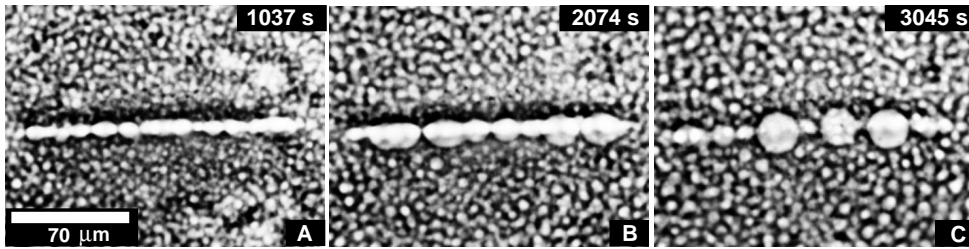
d.h. unter Vernachlässigung der Zeitableitung, betrachtet werden. In der erweiterten Cahn-Hilliard-Gleichung (2.39) wird somit das Temperaturprofil durch den Laserstrahl mit

$$D_{th}\nabla^2 T = -\frac{\alpha_\lambda}{\rho c_p} I(\mathbf{r}, t) \quad (9.2)$$

berücksichtigt.  $\alpha_\lambda \approx 10\,\text{cm}^{-1}$  ist der optische Absorptionskoeffizient bei  $\lambda = 515\,\text{nm}$ . Um die dimensionslose Raum- und Zeitskala der Simulation in reale Zeiten und räumliche Dimensionen umzurechnen, wurden die räumliche Länge  $\xi = (K/|b|)^{1/2}$  und die Zeitskala  $\tau = \xi^2/D$  durch Vergleich mit einem homogenen Temperaturquench (s. Abschnitt 3.3) geeicht. Die Ergebnisse der 2d-Simulation sind in den Abbildungen 9.2(a)-(c) gezeigt. Man beachte, dass die Simulationen die PDMS- und PEMS-reichen Phasen direkt als helle und dunkle Bereiche abbilden. Bei den Mikroskopaufnahmen werden zunächst nur die charakteristischen Längenskalen richtig wiedergegeben, und deshalb dürfen auch nur diese direkt mit den Simulationen verglichen werden. Ein Vergleich der Simulationen mit dem Experiment zeigt, dass die Wesentlichen räumlichen und dynamischen Merkmale korrekt wiedergegeben werden. Die Simulationen wurden auch ohne Berücksichtigung von Thermodiffusion, d.h.  $D_T = 0$ , durchgeführt. Die Temperatur geht in Gl. 2.39 dann nur noch über den Kontrollparameter  $b$  ein. Die Resultate der Simulation mit  $D_T = 0$  sind in 9.2( $\alpha$ ) – ( $\gamma$ ) gezeigt. Diese Bilder zeigen deutlich, dass die Probe durch den Laser nur lokal geheizt wird, und dadurch das spinodale Muster im Zentrum verschwindet. Die typische im Experiment beobachtete massive Beeinflussung kann jedoch nicht gefunden werden. Damit lässt sich eindeutig zeigen, dass der Soret-Effekt den Hauptbeitrag zur Entstehung des Ringes in Abb. 9.2 beiträgt.

### 9.3 Schreiben einer Linie

Nachdem die Möglichkeit der prinzipiellen Beeinflussung der Entmischung durch Thermodiffusion gezeigt wurde, soll als nächstes versucht werden, der Entmischung eine Linie aufzuprägen. Hierzu wurde ein PDMS/PEMS System mit  $M_{\text{PDMS}} = 16.4 \text{ kg/mol}$  und  $M_{\text{PEMS}} = 22.0 \text{ kg/mol}$  mit fast kritischer Zusammensetzung  $c(\text{PDMS}) = 0.512 \text{ g/g}$ , Entmischungstemperatur  $T_c = 314.7 \text{ K}$  und Absorptionskoeffizient  $\alpha_\lambda \approx 500 \text{ m}^{-1}$  in eine Saphirküvette mit einer Schichtdicke von  $100 \mu\text{m}$  abgefüllt. Der verwendete experimentelle Aufbau ist detailliert in Kapitel 4.3 beschrieben. Der Laser wird durch ein Mikroskopobjektiv (40x, N.A. 0.55) in die Probenmitte fokussiert. Der Strahldurchmesser im Fokus beträgt ca.  $1.2 \mu\text{m}$  bei einer Laserleistung von  $7.5 \text{ mW}$ . Durch das Anlegen einer Sägezahnspannung an die Scan-Spiegel mit einer Frequenz von  $15 \text{ Hz}$  wird der Laserfokus entlang einer Linie mit einer Länge von  $45 \mu\text{m}$  gescannt. Die Probe wurde vor dem Einschalten des Lasers auf eine Temperatur von  $\Delta T = 1 \text{ K}$  unterhalb der Entmischungstemperatur abgeschreckt. Vor dem Beginn der Laserbelichtung betrug die charakteristische Längenskala der Entmischung  $6 \mu\text{m}$ . Während der Laserbelichtungszeit von  $242 \text{ s}$  ändert sich die direkt an die Linie angrenzende Struktur fast nicht, weshalb die Aufheizung im Zentrum der Linie auf ca.  $1 - 2 \text{ K}$  geschätzt werden kann. Abbildung 9.3 zeigt die zeitliche Entwicklung der Linie nachdem der Laser die Probe entlang der Linie für  $t = 242 \text{ s}$  lokal geheizt hat. Direkt am Ende der Belichtungszeit (Abb. 9.3 (A)) zeigt sich deutlich eine Linie mit einer Linienbreite von ca.  $5 \mu\text{m}$ , während die umgebende Struktur das typische Bild einer spinodalen Entmischung zeigt. Diese Linie beginnt dann innerhalb von ca.  $300 \text{ s}$  in eine kreisförmige Struktur überzugehen. Abb. 9.3 (B) zeigt ein Zwischenstadium dieses Übergangs zur Zeit  $t = 362 \text{ s}$ . Bereits nach weiteren  $200 \text{ s}$  ist die kreisförmige Struktur vollständig ausgeprägt und erweist sich für lange Zeiten ( $t > 1900 \text{ s}$ ) als stabil. Abb. 9.3 (C) zeigt die Kreisstruktur zur Zeit  $t = 1805 \text{ s}$ . Im Zentrum hat sich wieder ein Entmischungsmuster ausgebildet, welches sich jedoch deutlich von dem außerhalb des Kreises unterscheidet. Aufgrund der Tropfenform erinnert es sehr stark an Keimbildung und Wachstum. Die Ausbildung der kreisförmigen Struktur erfolgt auf einer Zeitskala, welche wesentlich schneller als die voranschreitende Entmischung ist. Dies lässt sich in den Bildern an dem fast unveränderten Hintergrund erkennen. Das Ergebnis eines ähnlichen Experimentes ist in Abbildung 9.4 gezeigt. Es handelt sich um dieselbe Probe in einer Saphirzelle. Durch die Verwendung eines Objektivs mit geringerer Vergrößerung (20x, N.A.0.4) kann eine längere Linie mit einer Länge von  $140 \mu\text{m}$  und einem Laserstrahldurchmesser von ca.  $1.6 \mu\text{m}$  geschrieben und beobachtet werden. Die Laserleistung beträgt  $1 \text{ mW}$  und die Temperatur ist  $\Delta T = 1.3 \text{ K}$  unterhalb der Entmischungstemperatur. Die Erwärmung im Zentrum der Linie kann zu weniger als  $1 \text{ K}$  angenommen

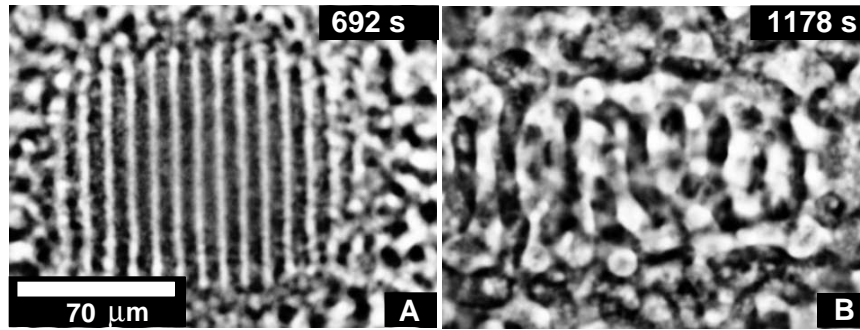


**Abbildung 9.4:** Zeitliche Entwicklung einer Linie. Die Laserbelichtung beginnt bei  $t = 0$  s und endet bei  $t = 2074$  s (Bild (B)). Die Laserleistung beträgt 1 mW und die Probe befindet sich  $\Delta T = 1.3$  K unterhalb  $T_c$ .

werden. Die geringe Laserleistung reicht nicht aus, um eine durchgezogene stabile Linie zu erzeugen. Bereits bei der Hälfte der Belichtungszeit Abb. 9.4 (A) bilden sich kreisförmige Auswölbungen entlang der Linie. Direkt nach dem Abschalten des Lasers [Abb. 9.4 (B)] ist eine perlenartige Struktur zu erkennen, welche sich mit fortschreitender Zeit stärker ausprägt [Abb. 9.4 (B)]. Auch in diesem Experiment geschieht die Ausbildung kreisförmiger Strukturen schneller als das Domänenwachstum der ungestörten Entmischung. Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen: Eine linienartige Domäne lässt sich, bei ausreichend großer Laserleistung, im Zweiphasengebiet erzeugen. Bei zu geringer Leistung, bzw. nach Abschalten des Lasers, dominieren schnelle Prozesse die Strukturbildung und führen zur Ausbildung kreisförmiger Strukturen. Verantwortlich für dieses Verhalten sind Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungen zwischen den entmischenden Phasen und der aufgeprägten Linie. Durch die Ausbildung einer sphärischen Symmetrie wird die Oberflächenenergie minimiert und diese Struktur ist deshalb stabil. Solutale Konvektion setzt auch im Zweiphasengebiet eine obere Schranke dafür, wie groß die maximale Konzentrationsverschiebung sein kann. Die Konzentration kann jedoch so weit verschoben werden, dass im inneren Bereich der ausbildenden Kreise der Entmischungsmechanismus von spinodaler Entmischung zu Keimbildung und Wachstum übergehen kann.

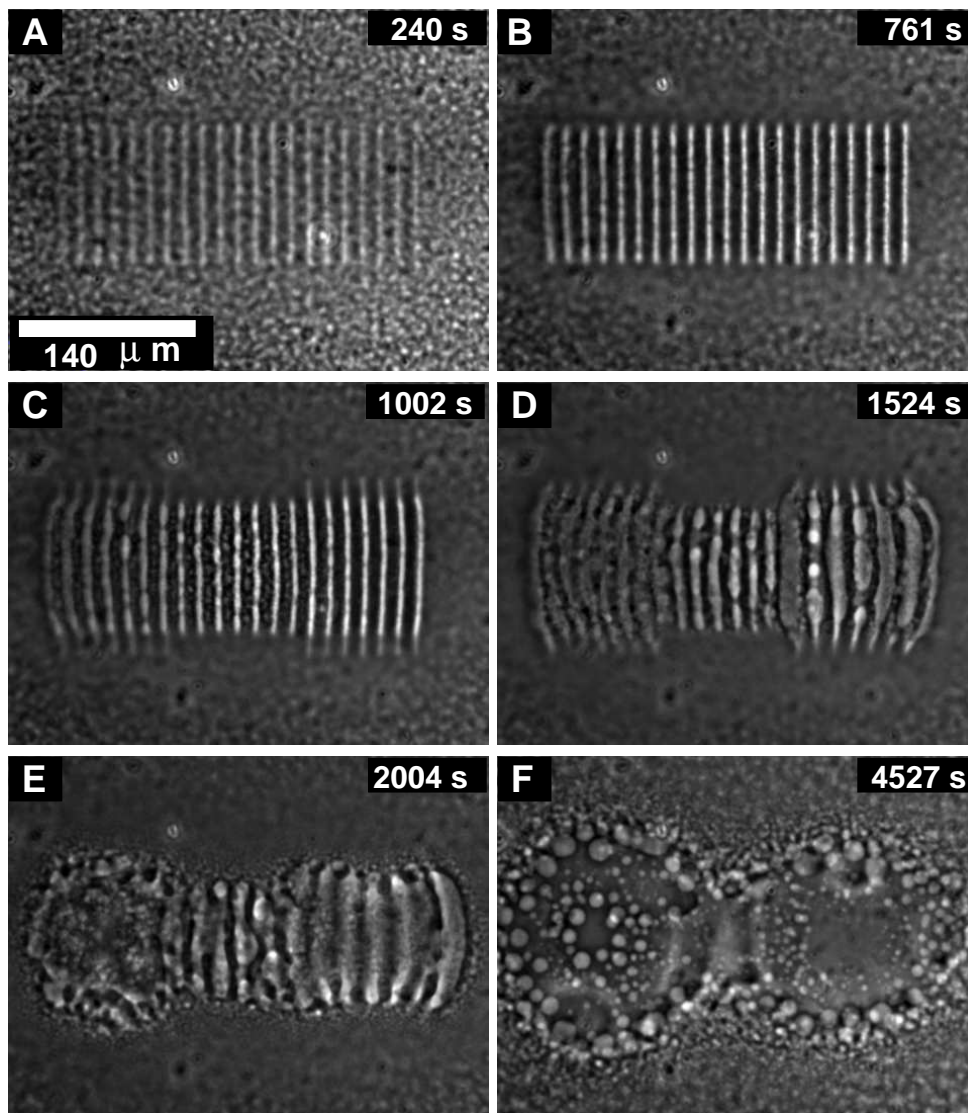
## 9.4 Schreiben periodischer Muster

In den oberen Abschnitten wurde gezeigt, dass eine einzelne Linie nicht stabil ist. Die sich direkt daran anschließende Frage ist, wie sich mehrere parallele Linien verhalten. Dies entspricht dem Fall der forcierten Entmischung, wie er in den oben vorgestellten Simulationen vorgeschlagen wurde. Mit Hilfe holographischer Gitter, d.h. zwei interferierenden Laserstrahlen, konnte in Experimenten keine Struktur aufgeprägt werden. Die Probe wurde stets in dem beleuchteten Bereich in das Einphasengebiet gehoben, wohingegen die Modulationstiefe des Gitters



**Abbildung 9.5:** 14 parallele Linien werden von  $t = 0$  s bis zur Zeit  $t = 692$  s eingeschrieben. Die Temperatur ist  $\Delta T = 1$  K unterhalb  $T_c$  und die Laserleistung beträgt 4 mW. Nach Abschalten des Lasers zerfallen die Linien (B)

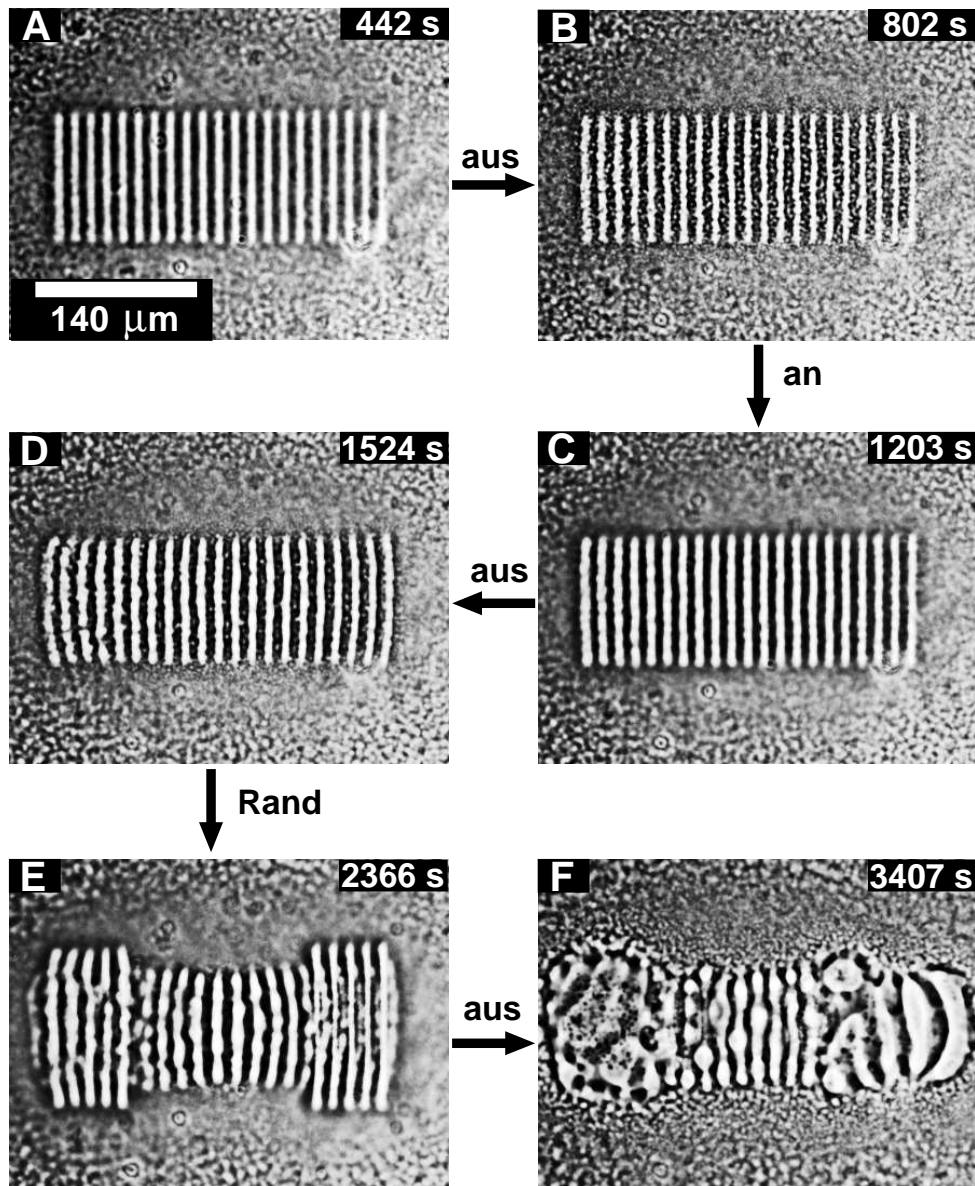
zu schwach war, um das Zweiphasengebiet zu strukturieren. Deshalb wurde die periodische Struktur mit Hilfe des Laser-Scanners, analog zu einer einzelnen Linie, erzeugt. Damit ist es prinzipiell möglich das System zu strukturieren, wie es in Abbildung 9.5 gezeigt ist. Als Probe diente wieder die PDMS/PEMS Mischung in einer Saphirzelle von oben ( $M_{\text{PDMS}} = 16.4 \text{ kg/mol}$ ,  $M_{\text{PEMS}} = 22.0 \text{ kg/mol}$ ,  $c(\text{PDMS}) = 0.512 \text{ g/g}$ ,  $T_c = 314.7 \text{ K}$ ,  $\alpha_\lambda \approx 500 \text{ m}^{-1}$ ). Aufgrund von solutaler Konvektion und Oberflächenspannungen, die vor allem an den äußeren Linien, welche sehr nahe der spinodalen Entmischung sind, „zerren“, wird auch diese Gitterstruktur innerhalb von 600 s zerstört. Um dies zu vermeiden, müssen die Linien von der Umgebung geschützt werden, d.h. es müssen feste Randbedingungen geschaffen werden. Hierzu werden die äußeren Randlinien weitergeschrieben, um die Dynamik der geschützten Linien studieren zu können. In Abbildung 9.6 ist die zeitliche Entwicklung einer periodischen Strukturierung mit stabilisierten Rändern gezeigt. Das Polymersystem und die Temperatur sind wie im obigen Experiment. Mit Hilfe des verwendeten Objektiv (10x, N.A. 0.25) ist es möglich die Probe in einem Bereich von ca.  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  mit einem Laserstrahldurchmesser von ca.  $2.5 \mu\text{m}$  zu strukturieren. Typischerweise wird eine Linie mit einer Frequenz der Sägezahnspannung von 15 Hz ca. 1 s lang geschrieben, bevor die nächste Linie geschrieben wird. Die in Abb. 9.6 gezeigten Linien sind nacheinander von links nach rechts geschrieben. Die Probe wurde vor Beginn der Belichtung auf eine Temperatur  $\Delta T = 1.5 \text{ K}$  unterhalb  $T_c$  abgeschreckt. Die typische Domänengröße, bevor der Laser eingeschaltet war, betrug ca.  $6 \mu\text{m}$ . Zur Zeit  $t = 0$  s wird mit dem Schreiben der Linien bei einer Laserleistung von 8 mW begonnen. Die Temperaturerhöhung im Zentrum der Linie kann auf ca. 2 – 3 K geschätzt werden. Abb. 9.6 (A) zeigt eine Momentaufnahme nach  $t = 240$  s. Das eingeschriebene Muster von 21 Linien ist bereits schwach zu erkennen. Ab der Zeit  $t = 761$  s [Abb. 9.6 (B)] werden nur die sieben äußeren Linien wei-



**Abbildung 9.6:** 21 parallele Linien werden von  $t = 0$  s bis zur Zeit  $t = 761$  s eingeschrieben. Bevor der Laser ganz abgeschaltet wird, werden bis zur Zeit  $t = 1524$  s die sieben äußeren Linien weitergeschrieben. Die äußeren Linien wurden zur Verdeutlichung etwas länger als die ursprünglichen Linien geschrieben. Die Temperatur ist  $\Delta T = 1.5$  K unter  $T_c$  und die Laserleistung beträgt 8 mW.

tergeschrieben, während die sieben Linien im Zentrum nicht mehr abgescannt werden. Die äußeren Linien werden ca.  $40\,\mu\text{m}$  länger geschrieben, um deutlich zu erkennen, welche Linien weitergeschrieben werden. In dem nicht mehr geschriebenen Bereich entsteht zwischen den Linien ein spinodales Muster, was als Hinweis gilt, dass die Temperatur in diesem Bereich unter  $T_c$  abgesunken ist. Zur Zeit  $t = 1524\text{ s}$  [Abb. 9.6 (D)] ist die zunächst schwache spinodale Struktur zwischen den Linien fast verschwunden. Die in der Mitte geschriebenen Linien sind etwas verbreitert, aber ansonsten noch unbeeinflusst von der Entmischung; die Randlinien zeigen eine starke Krümmung und streben bereits einer kreisförmigen Struktur entgegen. Zur Zeit  $t = 1524\text{ s}$  wird das Schreiben der Randlinien eingestellt und das System sich selbst überlassen. Nach weiteren ca.  $500\text{ s}$  [Abb. 9.6 (D)] sind die Randlinien fast vollständig in eine kreisförmige Struktur übergegangen; im Zentrum sind nur zwei Linien von dem Geschehen um sie herum unbeeinflusst. Für sehr lange Zeiten [Abb. 9.6 (E)] dominieren zwei kreisförmige Strukturen mit einer tropfenartigen Entmischungsmorphologie das Bild. Der Einfluss der äußeren Linien ist somit zu groß, um die Stabilität der Linien im Zentrum zu beobachten. Es muss ein Kompromiss zwischen der Anzahl der äußeren Linien, die das Zentrum schützen, und der Schreibdauer der gesamten Linien gefunden werden. Abbildung 9.7 zeigt ein Experiment, in dem diese Anpassung getroffen wurde. Das Polymersystem, Objektiv, Laserleistung und Temperatur sind wie oben. Zur Zeit  $t = 0\text{ s}$  beginnt das Schreiben von 21 Linien. Eine einzelne Linie wird wieder ca.  $1\text{ s}$  lang mit  $15\text{ Hz}$  geschrieben. Als erste Linie wurde hier die ganz linke Linie geschrieben, anschließend die ganz rechte Linie, dann die zweite von links, dann die zweite von rechts und so weiter. Durch dieses Alternieren wird der Schreibprozess homogen über den Schreibbereich verteilt. Im Zeitraum zwischen  $t = 442\text{ s}$  und  $t = 802\text{ s}$  [Abb. 9.7 (A)-(B)] ist der Laser komplett abgeschaltet. Abb. 9.7 (B) zeigt das Einsetzen einer spinodalen Entmischung, die das Gitter zerstören würde; eine Verformung aufgrund von Konvektion oder Oberflächeneffekten ist hier nicht zu erkennen. Um das Gitter vor dem vollständigen Zerfall zu schützen wird es in der Zeit zwischen  $t = 802\text{ s}$  und  $t = 1203\text{ s}$  weitergeschrieben. Zur Zeit  $t = 1203\text{ s}$  wird der Laser wieder abgeschaltet und die Dynamik beobachtet. Innerhalb von ca.  $200\text{ s}$  [Abb. 9.7 (D)] beginnen die äußeren Linien sich zu verformen, die Linien im Zentrum bleiben gerade und es zeigt sich nur eine sehr schwache spinodale Entmischung zwischen den Linien. Um eine weitere Verformung der äußeren Linien zu vermeiden, werden für die nächsten ca.  $850\text{ s}$  die äußeren fünf Linien weitergeschrieben. In Abb. 9.7 (E) sind die Randlinien durch ihre größere Länge zu erkennen; eine weitere Verformung konnte verhindert werden. Die Linien im Zentrum sind etwas verbreitert, ansonsten aber gerade und stabil. Zur Zeit  $t = 2366\text{ s}$  wird der Laser wieder komplett abgeschaltet und das System sich selbst überlassen. Nach weiteren  $1000\text{ s}$  [Abb. 9.7 (F)] sind die äußeren Linien bereits wieder sehr nahe einer kreisförmigen Struktur. Die Linien im Zentrum





**Abbildung 9.7:** 21 parallele Linien mit variabler Schreibzeit. Zur Zeit  $t = 0$  s beginnt das Schreiben der Linien. Die Beschriftung zwischen den Bildern gibt den Status des Lasers zwischen den entsprechenden Zeiten an. 'aus'  $\hat{=}$  vollständig abgeschalteter Laser; 'an'  $\hat{=}$  Schreiben aller Linien; 'Rand'  $\hat{=}$  schreiben der Randlinien. Die Temperatur ist  $\Delta T = 1.5$  K unter  $T_c$  bei einer Laserleistung von 8 mW.



jedoch sind immer noch stabil und gerade.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch geeignete Wahl der Schreibparameter dem Zweiphasengebiet eine periodische Gitterstruktur aufgeprägt werden kann. Durch geschicktes Fixieren der Randbedingungen ist es möglich die Dynamik der Linien im Zentrum zu studieren. Über einen Zeitraum von über 1800 s konnte eine Stabilität von sechs Linien im Zentrum gegen die fortschreitende Entmischung des Systems beobachtet werden.

## 9.5 Diskussion und Zusammenfassung

In den letzten Abschnitten konnte gezeigt werden, dass eine Manipulation der Entmischungsmorphologie durch Thermodiffusion möglich ist. Es können Strukturen mit einer Längenskala von  $30 - 200 \mu\text{m}$  aufgeprägt werden. Als besonders stabil erweisen sich sphärische Symmetrien. Aufgeprägte Linien, seien es einzelne oder mehrere parallele, streben aufgrund von Oberflächen- und Grenzflächenspannungen stets gegen diese sphärische Symmetrie. Um Linien ohne den Einfluss von Grenzflächenspannungen zu studieren, müssen die Randbedingungen fixiert werden, was bis zu gewissen Zeiten ohne Probleme möglich ist. Die durch Simulation im Einphasengebiet gefundene solutale Konvektion limitiert auch im Zweiphasengebiet die Möglichkeit das System langfristig gegen Entmischung zu stabilisieren. Um eine Struktur im Zweiphasengebiet zu erzeugen, war stets eine um drei bis vier Größenordnung stärkere Temperaturmodulation notwendig, als von der Theorie vorhergesagt. Hierzu kann folgender Grund angeführt werden. Krekhov und Kramer schlagen vor, bereits während des Abschreckens, bzw. kurz darauf die periodische Struktur an das System anzulegen. Im Experiment ist dies nicht möglich, da sich in der Küvette stets auch Luftblasen befinden, die sich beim Abschrecken zusammenziehen und deshalb eine deutliche Strömung in der Mischung verursachen. Frühestens wenn diese Strömung zum Erliegen gekommen ist, kann mit der Strukturierung begonnen werden. Dies dauert jedoch bis zu mehreren Minuten. In den Simulationen rastet das Muster vollständig ein und bleibt unendlich lange stabil, im Experiment hingegen lässt sich das Muster nur eine gewisse Zeit stabilisieren. Die Simulation kann die Randbedingungen tatsächlich für das ganze System vorgeben, wohingegen man in den Experimenten nur einen sehr kleinen Anteil der gesamten Probe betrachtet. Langfristig muss deshalb in den Experimenten die Entmischung gewinnen. Trotz dieser Widrigkeiten konnte für sehr lange Zeiten ( $t > 1800 \text{ s}$ ) eine Stabilität des periodischen Musters gefunden werden. Die vorgestellte Methode ermöglicht somit einen eleganten Weg Strukturierungen im Zweiphasengebiet vorzunehmen und deren Stabilität und Dynamik zu studieren.



## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Thermodiffusion in Polymermischungen untersucht. Diffusions-, Thermodiffusions- und Soret-Koeffizient waren für Polymermischungen bisher nur für die kritische Zusammensetzung von Polydimethylsiloxan (PDMS) und Polyethylmethyilsiloxan (PEMS) genau bestimmt. In dieser Arbeit wurden für dieses System vollständig das gesamte Einphasengebiet mit Hilfe transients holographischer Gitter vermessen. Es konnte die Divergenz des Soret-Koeffizienten bei der kritischen Zusammensetzung und die kritische Verlangsamung bei Annäherung an die kritische Temperatur beobachtet werden. Durch die Wahl einer hohen Molmasse von PEMS konnten für alle Zusammensetzungen Messungen bis an die Phasengrenze durchgeführt werden. Der Thermodiffusionskoeffizient ist nahezu konzentrationsunabhängig und zeigt eine leichte Temperaturabhängigkeit aufgrund thermischer Aktivierung. Der Soret-Koeffizient variiert für verschiedene Konzentrationen um bis zu zwei Größenordnungen von  $S_T \approx 0.2 - 10^1/\text{K}$ . Bei Annäherung an die Phasengrenze bleibt der Soret-Koeffizient, mit Ausnahme von fast kritischen Zusammensetzungen, endlich. Er zeigt eine nur leichte Zunahme bei abnehmender Temperatur. Der Diffusionskoeffizient  $D$  zeigt das gleiche Temperaturverhalten wie  $S_T$ . Die thermische Aktivierungstemperatur des Onsagerkoeffizienten  $\tilde{\alpha}$  und die des Thermodiffusionskoeffizienten sind somit äquivalent und konzentrationsunabhängig. Unter Anwendung des Pseudospinodalkonzepts, welches eine kritische Verlangsamung des Diffusionskoeffizienten bei Annäherung an die Spinodale voraussagt, konnte die ungefähre Lage der Spinodalen bestimmt werden. Außerdem ermöglicht die Verwendung des Pseudospinodalkonzepts eine einfache physikalische Parametrisierung der im gesamten Einphasengebiet gemessenen Transportkoeffizienten  $D$ ,  $D_T$  und  $S_T$  mit nur einem einzigen freien Fitparameter. Es konnte gezeigt werden, dass die gefundene Parametrisierung nicht nur für die untersuchten Molmassen gültig ist, sondern auch bis zu einem Faktor drei kleinere Molmassen von PEMS gut beschrieben werden können. Dies kann gemacht werden, wenn man nur die Temperaturdifferenz zur kritischen Temperatur und kritische Zusammensetzungen betrachtet.

Durch Bestimmung des Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  für verschiedene Molmassen und Konzentrationen konnten die Beiträge der verschiedenen Onsagerkoeffizienten ( $\tilde{\alpha}$  und  $\tilde{\beta}$ ) zur Thermodiffusion untersucht werden. Es stellte sich heraus, dass sowohl  $\tilde{\alpha}$  als auch  $\tilde{\beta}$  einen fast gleich großen Beitrag zu  $D_T$  liefern und somit  $\tilde{\beta} = 0$ , wie für Kolloide häufig angenommen, für Polymermi-

schungen nicht gültig ist.

Eindrucksvoll konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Gleichgewichtsphasendiagramme in Gegenwart von Temperaturgradienten nicht mehr gültig sind. Eine Polymermischung mit unterer Mischungslücke wurde entlang einer Linie von  $100\text{ }\mu\text{m}$  Länge lokal geheizt. Die Experimente wurden für nicht kritische Zusammensetzungen nahe der Binodalen, und somit bis zu 20 K und mehr über der Spinodalen, durchgeführt. Selbst in diesem Bereich des Phasendiagramms, der noch nicht von der kritischen Verlangsamung betroffen ist und wo der Soret-Koeffizient noch keine Divergenz zeigt, konnte die Konzentration durch Aufheizen in das Zweiphasengebiet verschoben werden. Die Bestimmung von Phasendiagrammen in Gegenwart eines Temperaturgradienten ist somit im Allgemeinen nicht möglich.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der thermischen Strukturierung unter Ausnutzung von Thermodiffusion, welche zum ersten Mal im Einphasengebiet demonstriert werden konnte. Zur quantitativen Auswertung dieser Konzentrationsmodulationen, welche als reine Phasenobjekte im Hellfeldmikroskop zunächst unsichtbar sind, wurde ein Phasenkontrastmikroskop aufgebaut. Der Aufbau wurde vor allem im Hinblick auf die Möglichkeit der Probentemperierung und Einkoppelmöglichkeit eines Laserstrahls konzeptioniert. Mit Hilfe des entwickelten Aufbaus war es möglich beliebige Strukturen im Einphasengebiet einzuschreiben und zu beobachten. In einer detaillierten quantitativen Analyse wurde die Laserleistungs- und Temperaturabhängigkeit einer eingeschriebenen Linie untersucht. Je größer der Temperaturabstand zur kritischen Temperatur ist, desto geringer ist die erreichbare Konzentrationsverschiebung in der Probe. In Übereinstimmung mit den gemessenen Soret-Koeffizienten nimmt die maximale Modulationstiefe bei Annäherung an die kritische Temperatur stark zu. Aufgrund der kritischen Verlangsamung nimmt jedoch auch die Zeit zur Ausbildung der maximalen Modulationstiefe bei Annäherung an die kritische Temperatur zu. Die maximale Modulationstiefe bei verschiedenen Laserleistungen lässt sich durch eine Ursprungsgerade beschreiben. Je näher die Probentemperatur an der kritischen Temperatur ist umso größer ist die Steigung dieser Ursprungsgerade. Eicht man die Steigung für eine Temperatur auf den Soret-Koeffizienten bei dieser Temperatur, so lassen sich aus den Steigungen die Soret-Koeffizienten bei anderen Temperaturen bestimmen. Ebenso lässt sich für verschiedene Laserleistungen bei jeder Temperatur eine charakteristische Zeitkonstante zum Erreichen der maximalen Modulationstiefe bestimmen. Eicht man eine Zeitkonstante auf den entsprechenden Diffusionskoeffizienten bei dieser Temperatur, so lässt sich wiederum aus der Zeitkonstante bei einer anderen Temperatur der Diffusionskoeffizient bestimmen.

Da mit Phasenkontrastmikroskopie nur eine über die Probendicke gemittelte

Konzentrationsmodulation sichtbar gemacht werden kann, ist für einen tieferen Einblick in die exakte räumliche Konzentrationsverteilung eine numerische Simulation notwendig. Durch die Bereitstellung einer Parametrisierung der Transportkoeffizienten im gesamten Einphasengebiet konnte von A. Krekhov eine solche Simulation der thermischen Strukturierung durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass neben dem Soret-Koeffizienten vor allem solutale Konvektion die maximale Modulationstiefe beeinflusst. Außerdem bildete sich durch die Verwendung von Saphirfenstern ein großer Temperaturgradient zu den Fenstern hin aus, welcher die Entstehung einer PEMS Schicht an diesen verursacht. Unter Berücksichtigung des Aspektverhältnisses der erzeugten Phasenobjekte durch einen geometrischen Faktor, zeigten die Ergebnisse der Simulation eine exzellente Übereinstimmung mit dem Experiment. Mit diesem detaillierten Verständnis über Thermodiffusion in einer Polymerschicht könnte thermische Strukturierung zur Erzeugung von transienten Wellenleitern, Phasenplatten und Fresnel Linsen verwendet werden.

Ebenfalls wurden in dieser Arbeit verschiedene Konzentrationsmodulationen einer Polymermischung im Zweiphasengebiet untersucht. Zylindersymmetrische Strukturen erwiesen sich als äußerst stabil. Linienartige Strukturen sind nicht stabil und streben stets diesen zylindersymmetrischen Formen entgegen. Aufgrund der schnellen Dynamik, verglichen mit der Entmischungsdynamik in der Probe, können Oberflächen- und Grenzflächeneffekte als treibende Kraft identifiziert werden. Erstmals wurde auch versucht, die theoretisch vorhergesagte forcierte Entmischung im Experiment zu überprüfen. Zur Erzeugung einer periodischen Struktur wurden bis zu 21 parallele Linien dem Zweiphasengebiet aufgeprägt. Durch geschicktes Festhalten der Ränder konnte über einen großen Zeitbereich dieses Muster stabilisiert werden. Da der strukturierte Bereich jedoch im Vergleich zur gesamten Probe sehr klein ist, gewinnt in den Experimenten langfristig die fortschreitende Entmischung. Dennoch bietet auch im Zweiphasengebiet Thermodiffusion eine elegante Möglichkeit, beliebige Konzentrationsmodulationen aufzuprägen und deren Stabilität bzw. Dynamik zu studieren.

Aufbauend auf dieser Arbeit bietet es sich an ein System mit einem Glasübergang in der Nähe des Phasenübergangs zu untersuchen. Interessant ist dies vor allem im Hinblick auf die Langzeitstabilisierung von thermisch erzeugten Strukturen. Phasenplatten könnten somit elegant erzeugt werden und durch die Überführung in den Glaszustand stabilisiert werden. Abgesehen von dieser praktischen Anwendung ist es auch interessant das Verhalten der Transportkoeffizienten einer Polymermischung in Präsenz von Phasen- und Glasübergang zu untersuchen. In Polymerlösungen zeigte sich, dass der Soret-Koeffizient nicht durch den Glasübergang beeinflusst ist, jedoch ist nichts über sein Verhalten in einer Polymermischung in Gegenwart von Phasen- und Glasübergang be-

kannt. Der Einfluss von lokalen Füllerteilchen auf die Entmischungsmorphologie wurde bereits in der Literatur untersucht. Interessant wäre hierbei, ob sich die Entmischungsmorphologie durch lokales Heizen der Füllerteilchen durch die zusätzlich auftretende Thermodiffusion weiter beeinflussen lässt. Neben diesen Untersuchungen an weiteren Polymermischungen ist eine Erweiterung der Mikroskopietechnik interessant. Nach Kenntnis des Autors existiert keine mikroskopische Methode, um dreidimensionale Phasenobjekte vollständig aus Phasenkontrastbildern zu rekonstruieren. Für *optical sectioning* von Phasenobjekten bietet sich differentielle Interferenzkontrastmikroskopie an, die ergänzend zu Phasenkontrastmikroskopie eingesetzt werden könnte. Thermodiffusion in Polymermischungen ist und bleibt somit ein äußerst interessantes und vielfältiges Gebiet, in dem Polymerphysik mit optisch ausgefeilten Methoden betrieben werden kann.

## 11 Summary

**Title:** Photothermal Patterning of Binary Polymer Blends

This dissertation deals with thermodiffusion in polymer blends. Until now, diffusion-, thermal diffusion- and Soret-coefficients were only known for critical compositions in a polymer blend of polydimethylsiloxane (PDMS) and polyethylmethylsiloxane (PEMS). This work presents transient holographic grating experiments on a polymer blend for concentrations covering the whole concentration range of PEMS and PDMS. A divergence of the Soret-coefficient and the critical slowing down of the diffusion coefficient approaching the critical temperature was found. Choosing a high molar mass of PEMS allowed experiments to be conducted down to the phase boundary even for off-critical compositions. The thermal diffusion coefficient is found to be virtually independent of concentration and varies only slightly with temperature due to thermal activation. The Soret-coefficient varies for different concentrations over two orders of magnitude from  $S_T \approx 0.2 - 10^1/\text{K}$ . Approaching the phase boundary (binodal)  $S_T$  remains finite, except for the critical concentration, and shows only a weak increase for lower temperatures. The diffusion coefficient  $D$  exhibits the same temperature behavior as  $S_T$ . Thus, the thermal activation temperature of the thermal diffusion coefficient and the Soret-coefficient are the same and independent of concentration. Applying the pseudo-spinodal concept, which assumes a critical slowing down of the diffusion coefficient approaching the spinodal, an approximate spinodal temperature of the system can be determined. Furthermore, the pseudo-spinodal concept as a simple physical motivated model allows a parameterization of the measured transport coefficients  $D$ ,  $D_T$  and  $S_T$  with only one free fit parameter. It was shown that the found parameterization is not only valid for the parameterized molar mass, but also for molar masses of PEMS up to three times smaller. This can be done if one considers only critical concentrations and only the temperature difference to the critical temperature.

Measuring the thermal diffusion coefficient  $D_T$  for different molar masses and concentrations provided a way to investigate the contributions of the Onsager coefficients ( $\tilde{\alpha}$  and  $\tilde{\beta}$ ) to thermal diffusion. It was found that  $\tilde{\alpha}$  and  $\tilde{\beta}$  contribute almost equally to  $D_T$ . Therefore the assumption  $\tilde{\beta} = 0$ , as often used to model colloidal systems, does not seem valid for polymer blends.

In a striking experiment it was shown that equilibrium phase diagrams lose their meaning in the presence of a temperature gradient. A polymer blend with

an upper critical solution temperature has been heated along a line with a length of  $100\text{ }\mu\text{m}$ . The experiments have been conducted for off-critical concentrations close to the binodal up to 20 K above the spinodal. Even in that region of the phase diagram, which is not influenced by critical slowing down, the concentration can be shifted into the two phase region. In general, the determination of the phase diagram in the presence of temperature gradients is therefore not possible.

The main focus of this work is on thermal patterning using thermal diffusion. For the first time a pattern was created in the one phase region using thermal forces. A phase contrast microscope was built for a quantitative analysis of the concentration modulations. The microscope was designed to allow temperature control of the samples and for a laser beam to be scanned through the sample. It was possible to write and observe arbitrary patterns in the one phase region using the developed setup. A detailed analysis of the dependence of a written line on the laser power and temperature was carried out. The bigger the temperature difference to the critical temperature, the smaller the maximum of the achievable concentration modulation. In agreement with the measured Soret-coefficients, the maximum modulation depth increases approaching the critical temperature. On the other hand, due to critical slowing down, the required time for the build up of the maximum concentration modulation also increases. The maximum modulation depth at different laser powers can be described by a line through the origin. The slope of the line is bigger for temperatures closer to the critical temperature. It is possible to determine the Soret-coefficient at different temperatures from the slope by calibrating the slope of the line at one temperature difference to the Soret-coefficient. It is also possible to determine the diffusion coefficient for different temperatures from the time constant needed to achieve the maximum modulation depth by calibrating the diffusion coefficient at one temperature to the time constant.

With the applied phase contrast technique only an average concentration over the whole sample thickness can be observed. Thus, a numerical simulation is necessary to gain a detailed understanding of the exact concentration modulation. The parameterization of the transport coefficients for the entire one phase region found in this work, made it possible for A. Krekhov to carry out numerical simulations of the thermal patterning. It was found that aside from the Soret-coefficient solutal convection limits the maximum achievable modulation depth. In addition to that, due to a temperature gradient towards the cell windows, a PEMS layer is formed at the cell windows. Taking the aspect ratio of the created phase object into account with a geometrical factor, an excellent agreement was found between the simulations and the experimental data. With all this detailed knowledge thermal patterning might be used for the production of reconfigurable waveguides, phase plates or Fresnel lenses.



In this work different patterns in the two phase region of a polymer blend were also investigated. Cylindrical patterns were found to be stable, whereas line-like patterns always decay and eventually become cylindrical. Because of the fast dynamics, compared to the ongoing demixing, surface and interface effects can be identified as the driving mechanisms. For the first time experiments on forced demixing were carried out. Simulations predicted that it is possible to force a demixing polymer blend into a periodic stable state. A pattern consisting of 21 lines was written into the polymer blend to test these theoretical predictions. By stabilization of the outer lines, it was possible to stabilize the periodic pattern over a long time. Because the structured area is small compared to the whole sample, the ongoing demixing eventually destroys the pattern. Nevertheless, thermal patterning allows the writing of induced concentration modulations in the two phase region and to study their dynamics.

Based on the findings in this work, it seems reasonable to study a system with a glass transition close to a phase transition. This is especially interesting for a long-term stabilization of the induced concentration modulations. This would provide an elegant way to produce phase plates in the one phase region, and by cooling the polymer blend down to the glassy state a long time stability would be guaranteed. In polymer solutions it was found, that the Soret-coefficient is insensitive to the glass transition, therefore it would be interesting to study the behavior of the transport coefficients of a polymer blend in the presence of glass and phase transition. The influence of local filler particles on the demixing morphology has already been investigated in the literature. It might be interesting if the demixing morphology could be further manipulated by local heating of such filler particles. To the knowledge of the author so far it is not possible to reconstruct the full three-dimensional structure of a phase object from phase contrast images. For optical sectioning differential interference contrast could be applied to complement phase contrast microscopy. Therefore, thermal diffusion in polymer blends is, and will be, an interesting and manifold subject, where polymer physics and advanced optical methods need to be combined.



## Eigene Veröffentlichungen

VOIT, A., A. KREKHOV, W. ENGE, L. KRAMER und W. KÖHLER: *Thermal Patterning of a Critical Polymer Blend*. Phys. Rev. Lett., 94,214501, 2005

VOIT, A., A. KREKHOV und W. KÖHLER: *Quenching a UCST Polymer Blend into Phase Separation by Local Heating* Macromol., 40(1),9, 2007

VOIT, A., A. KREKHOV und W. KÖHLER: *Laser-Induced Structures in a Polymer Blend in the Vicinity of the Phase Boundary*. Phys. Rev. E, 76, 011808, 2007.



## Literaturverzeichnis

- [1] ALIG, I., M. RULLMANN, M. HOLST und J. J. XU: *Phase Separation by Continuous Quenching: Similarities between Cooling Experiments in Polymer Blends and Reaction-Induced Phase Separation in Modified Thermosets*. Macromolecular Symposia, 198:245–257, 2003.
- [2] ANISIMOV, M.A., V.A. AGAYAN, A.A. POVODREV, J.V. SENGERS und E.E. GORODETSKII: *Two exponential decay of dynamic light scattering in near-critical fluid mixtures*. Phys. Rev. E., 57(2):1103, 1985.
- [3] ASSENHEIMER, M., B. KHAYKOVICH und V. STEINBERG: *Phase separation of a critical binary mixture subjected to a temperature gradient*. Physica A, 208(3-4):373, 1994.
- [4] BELLAIR, C. J., C. L. CURL, B. E. ALLMAN, P. J. HARRIS, A. ROBERTS, L. M. D. DELBRIDGE und K. A. NUGENT: *Quantitative phase amplitude microscopy IV: imaging thick specim.* J. of Microscopy, 214(1):62, 2003.
- [5] BEYER, H. und H. RIESENBERG: *Handbuch der Mikroskopie*. VEB Verlag Technik Berlin, 3 Auflage, 1988.
- [6] BINDER, K.: *Collective diffusion, nucleation and spinodal decomposition in polymer mixtures*. J. Chem. Phys., 79(12):6406, 1983.
- [7] BINDER, K.: *Nucleation Barriers, Spinodals, and the Ginzburg Criterion*. Phys. Rev. A, 29(1):341–349, Jan 1984.
- [8] BINDER, K.: *Phase Transitions in Polymer Blends and Block Copolymer Melts: Some Recent Developments*. Advances in Polymer Science, 112, 1994.
- [9] BINDER, K.: *Nucleation Phenomena in Polymeric Systems*. Physica A, 213:118, 1995.
- [10] BÖLTAU, M., S. WALHEIM, J. MLYNEK, G. KRAUSCH und U. STEINER: *Surface-Induced structure Formation of Polymer Blends on Patterned Substrates*. NATURE, 391:877, 1998.

- [11] BORN, M. und E. WOLF: *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 6th Auflage, 1993.
- [12] BRAUN, D. und A. LIBCHABER: *Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and Convection*. Phys. Rev. Lett., 89(18), 2002.
- [13] CAHN, J. W.: *Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis*. J. Chem. Phys., 39(5):1121, 1959.
- [14] CAHN, J. W.: *On Spinodal Decomposition*. Acta Metallurgica, 9:795, 1961.
- [15] CAHN, J. W.: *Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems*. J. Chem. Phys., 42(1):93, 1965.
- [16] CAHN, J. W.: *Spinodal Decomposition*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 242:166, 1968.
- [17] CAHN, J. W.: *Critical point wetting*. J. Chem. Phys., 66(8):3667, 1977.
- [18] CAHN, J. W. und J.E. HILLIARD: *Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy*. J. Chem. Phys., 28(2):258, 1958.
- [19] CAHN, J. W. und J.E. HILLIARD: *Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid*. J. Chem. Phys., 31(3):688, 1959.
- [20] CHAPMAN, S. und FW DOOTSON: *A Note on Thermal Diffusion*. Philos Mag, 33:248–253, 1917.
- [21] CHU, B., F. J. SCHOENES und MICHAEL E. FISHER: *Light Scattering and Pseudospinodal Curves: The Isobutyric-Acid-Water System in the Critical Region*. Phys. Rev., 185(1):219–226, Sep 1969.
- [22] CHUNG, H. J., H. WANG und R. J. COMPOSTO: *A Morphology Map Based on Phase Evolution in Polymer Blend Films*. Macromol., 39:153–161, 2006.
- [23] CLUSIUS, K. und G. DICKEL: *Neues Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung*. Naturwissenschaften, 26(33):546–546, 1938.
- [24] COOK, H. E.: *Brownian Motion in Spindool Decomposition*. Acta Metallurgica, 18(3):297, 1970.
- [25] CUMMING, A., P. WILTZIUS und F. BATES: *Nucleation and Growth of Monodisperse Droplets in a Binary-Fluid System*. Phys. Rev. Lett., 65(7):863, 1990.

- 
- [26] CUMMING, A., P. WILTZIUS, F. BATES und J.H. ROSEDALE: *Light-scattering experiments on phase separation dynamics in binary fluid mixtures*. Phys. Rev. A, 45(2):885, 1992.
- [27] DEBUSCHEWITZ, C. und W. KÖHLER: *Molecular Origin of Thermal Diffusion in Benzene+ Cyclohexane Mixtures*. Physical Review Letters, 87(5):55901, 2001.
- [28] DELVILLE, J. P., C. LALAUE, S. BUIL und A. DUCASSE: *Late stage kinetics of a phase separation induced by a cw laser wave in binary liquid mixtures*. Phys. Rev. E, 59(5):5804, 1999.
- [29] DELVILLE, J.P., C. LALAUE und A. DUCASSE: *Kinetics of laser-driven phase separation induced by a tightly focused wave in binary liquid mixtures*. Physica A, 262:40, 1999.
- [30] DELVILLE, J.P., C. LALAUE, E.FREYSZ und A.DUCASSE: *Phase separation and droplet nucleation induced by an optical piston*. Phys. Rev. E, 49(5):4145, 1994.
- [31] DEUBEL, M., G. VON FREYMAN, M. WEGENER, S. PEREIRA, K. BUSCH und C.M. SOUKOULIS: *Direct Laser Writing of Three-Dimensional Photonic-Crystal Templates for Telecommunications*. Nature Materials, 3(7):444–447, 2004.
- [32] DHONT, J. K. G.: *Thermodiffusion of Interacting Colloids. I. A Statistical Thermodynamics Approach*. J. Chem. Phys., 120:1632–1641, 2004.
- [33] DUDOWICZ, J, M.S. FREED und K.F. FREED: *Effect of Monomer Structure and Compressibility on the Properties of Multicomponent Polymer Blends and Solutions.2. Application to Binary Blends*. Macromol., 24(18):5096, 1990.
- [34] DUHR, S. und D. BRAUN: *Optothermal Molecule Trapping by Opposing Fluid Flow with Thermophoretic Drift*. Phys. Rev. Lett., 97(3):38103, 2006.
- [35] DUHR, S. und D. BRAUN: *Thermophoretic Depletion Follows Boltzmann Distribution*. Phys. Rev. Lett., 96(16):168301, 2006.
- [36] DUHR, S. und D. BRAUN: *Why Molecules Move Along a Temperature Gradient*. Proceedings Of The National Academy Of Sciences Of The United States Of America, 103:19678–19682, 2006.

- 
- [37] ECKERT, S., S. HOFFMANN, G. MEIER und I. ALIG: *Composition fluctuations in a non-critical binary polymer blend studied by ultrasonic and light scattering experiments*. Phys. Chem. Chem. Phys., 4:2594, 2002.
- [38] ENDERS, S., A. STAMMER und B.A. WOLF: *Phase separation of blends of polydisperse polymers: Comparison between experiment and theory for the system poly(dimethylsiloxane)/poly(ethylmethyilsiloxane)*. Macromol. Chem. and Phys., 197(9):2961, 1996.
- [39] ENGE, W.: *Thermodiffusion in Polymermischungen*. Doktorarbeit, Universität Bayreuth, 2004.
- [40] ENGE, W. und W. KÖHLER: *Correlation between the Soret coefficient and the static structure factor in a polymer blend*. Eur. Phys. J. E, 15:265, 2004.
- [41] ENGE, W. und W. KÖHLER: *Thermal diffusion in a critical polymer blend*. Phys. Chem. Chem. Phys., 6:2373, 2004.
- [42] ENSKOG, D.: *Kinetische Theorie der Vorgaenge in maessig verduenntten Gasen. I. Allgemeiner Teil*. Uppsala: Almqvist & Wiksells Boktryckeri, 1917.
- [43] FAN, Y.H., H. REN und S.T. WU: *Switchable Fresnel Lens Using Polymer-Stabilized Liquid Crystals*. Optics Express, 11(23):3080–3086, 2003.
- [44] FAN, Y.H., H. REN und S.T. WU: *Electrically Switchable Fresnel Lens Using a Polymer-Separated Composite Film*. Optics Express, 13(11):4141–4147, 2005.
- [45] FLORY, J.P.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, 7 Auflage, 1969.
- [46] FOLK, R. und G. MOSER: *Transport coefficients in pure fluids and mixtures near a critical point: comparison of the one loop order results with experiment*. Condensed Matter Physics, (7):27, 1995.
- [47] FOLK, R. und G. MOSER: *Nonasymptotic Transport Properties in Fluids and Mixtures Near a Critical Point*. International Journal of Thermophysics, 19(4):1003, 1998.
- [48] FREED, K.F. und M.G. BAWENDI: *Lattice Theories Of Polymeric Fluids*. J. Phys. Chem., 93(6):2194, 1989.



- 
- [49] FURUKAWA, H.: *A dynamic scaling assumption for phase separation*. Adv. in Physics, 34(6):703, 1985.
- [50] GENNES, P. G. DE: *Dynamics of fluctuations and spinodal decomposition in polymer blends*. J. Chem. Phys., 72(9):4756, 1980.
- [51] GENNES, PIERRE-GILLES DE: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, New York, 1 Auflage, 1979.
- [52] GEORIS, PH., J. C. LEGROS und F. MONTEL: *Microgravity Measurement of the Soret Coefficients in Oil for an Improved Reservoir Compositional Grading Modeling*. In: *AIP Conference Proceedings*, Band 458, Seite 860, 1999.
- [53] GIGLIO, M. und A. VENDRAMINI: *Thermal Diffusion Measurements near a Consolute Critical Point*. Phys. Rev. Lett., 34(10):561, 1975.
- [54] GLOTZER, S. C.: *Annual Reviews of Computational Physics*, Band 2, Kapitel Computer Simulations Of Spinodal Decomposition In Polymer Blends, Seiten 1–46. World Scientific, 1995.
- [55] GOVOR, L. V., G. REITER, G. H. BAUER und J. PARISI: *Bilayer Formation in Thin Films of a Binary Solution*. Phys. Lett. A, 353:198–204, 2006.
- [56] GREENWOOD, M., M. HAATAJA und N. PROVATAS: *Crossover Scaling of Wavelength Selection in Directional Solidification of Binary Alloys*. Phys. Rev. Lett., 93, 2004.
- [57] GROOT, S.R. DE und P. MAZUR: *Non-equilibrium thermodynamics*. Dover Publications, Inc., New York, 1984.
- [58] GUENOUN, P., R. GASTAUD, F. PERROT und D. BEYSENS: *Spinodal decomposition patterns in an isodensity critical binary fluid: Direct visualization and light-scattering analyses*. Phys. Rev. A, 36(10):4876, 1997.
- [59] HARRISON, C., W. RIPPARD und ANDREW CUMMING: *Video microscope and elastic light scattering studies of fast-mode kinetics in surface-mediated spinodal decomposition*. Phys. Rev. E, 52(1 Part B):723, 1995.
- [60] HARTUNG, M., J. RAUCH und W. KÖHLER: *Thermal Diffusion of Dilute Polymer Solutions: The Role of Solvent Viscosity*. J. Chem. Phys., 125, 2006.

- [61] HASHIMOTO, T., M. ITAKURA und N. SHIMIDZU: *Late Stage Spinodal Decomposition of a Binary Polymer Mixture .2. Scaling Analyses on QM(TAU) and IM(TAU)*. J. Chem. Phys., 85(11):6773, 1986.
- [62] HASHIMOTO, T., K. MATSUZAKA, E. MOSES und A. ONUKI: *String Phase in Phase-Separating Fluids under Shear Flow*. Phys. Rev. Lett., 74(1):126–129, Jan 1995.
- [63] HAUGEN, K.B. und A. FIROOZABADI: *On Measurement of Molecular and Thermal Diffusion Coefficients in MultiComponent Mixtures*. J. of Phys. Chem. B, 110(35):17678, 2006.
- [64] HEADY, R. B. und J. W. CAHN: *Experimental Test of Classical Nucleation Theory in a Liquid-Liquid Miscibility Gap System*. J. Chem. Phys., 58(3):896, 1973.
- [65] HECHT, E.: *Optik*. Oldenbourg, 4 Auflage, 2005.
- [66] HIGGINS, J. S., M. TAMBASCO und J. E.G. LIPSON: *Polymer blends; stretching what we can learn through the combination of experiment and theory*. Progress in Polymer Science, 30(8-9):832, 2005.
- [67] HILL, R.G., P.E. TOMLINES und J.S. HIGGINS: *Preliminary study of the kinetics of phase separation in high molecular weight poly(methyl methacrylate)/solution-chlorinated polyethylene blends*. Macromol., 18(2):2555, 1985.
- [68] HOPKINS, H. H.: *A Note on the Theory of Phase-Contrast Images*. Proc. Phys. Soc. B, 63(4):331, 1953.
- [69] JAYALAKSHMI, Y., B. KHALIL und D. BEYSENS: *Phase Separation under a Weak Concentration Gradient*. Phys. Rev. Lett., 69(21):3088–3091, Nov 1992.
- [70] KAWASAKI, K. und J. GUNTON: *Renormalization-Group and Mode-Coupling Theories of Critical Dynamics*. Phys. Rev. B, 13(11):4658–4671, Jun 1976.
- [71] KOCH, T. und G.R. STROBL: *Concentration Dependence of the Flory-Huggins Interaction Parameter of a Polymer Blend as Determined by Small-angle X-ray Scattering Experiments*. J. of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 28(3):343, 1990.
- [72] KOGELNIK, H.: *Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings*. The Bell System Technical Journal, 18(9):2009, 1969.

- [73] KÖHLER, W. und P. ROSSMANITH: *Aspects of Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering: Heterodyne Detection, Active Phase Tracking, and Experimental Constraints*. J. Phys. Chem, 99(16):5838, 1995.
- [74] KÖHLER, W. und R. SCHÄFER: *Polymer Analysis by Thermal Diffusion Forced Rayleigh Scattering*. Advances in Polymer Science, 151, 2000.
- [75] KONINGSVELD, R., W. H. STOCKMAYER und E. NIES: *Polymer Phase Diagrams*. Oxford University Press, 1 Auflage, 2001.
- [76] KREKHOV, A. P. und L. KRAMER: *Phase separation in the presence of spatially periodic forcing*. Phys. Rev. E, 70:061801, 2004.
- [77] KREVELEN, D.W. VAN: *Properties of Polymers*. Elsevier, 3 Auflage, 1990.
- [78] KUMAKI, J., T. HASHIMOTO und S. GRANICK: *Temperature Gradients Induce Phase Separation in a Miscible Polymer Solution*. Phys. Rev. Lett., 77(10):1990, 1196.
- [79] KÖHLER, W. und S. WIEGAND: *Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*. Springer, Heidelberg, 2002.
- [80] LACASTA, A. M., A. HERNÁNDEZ-MACHADO und J. M. SANCHO: *Front and Domain Growth in the Presence of Gravity*. Phys. Rev. B, 48(13):9418–9425, Oct 1993.
- [81] LALAUE, C., J. P. DELVILLE, S. BUIL und A. DUCASSE: *Kinetics of Crossover in Phase-Separating Liquid Mixtures Induced by Finite-Size Effects*. Phys. Rev. Lett., 78(11):2156, 1997.
- [82] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band IV: Hydrodynamik*. Akademie Verlag, Berlin, 1974.
- [83] LEE, B. P., J. F. DOUGLAS und S. C. GLOTZER: *Filler-induced composition waves in phase-separating polymer blends*. Phys. Rev. E, 60(5):5812, 1999.
- [84] LEE, K.-W. D., P. K. CHAN und X. FENG: *A Computational Study of the Polymerization-Induced Phase Separation Phenomenon in Polymer Solutions under a Temperature Gradient*. Macromol. Theory and Simulations, 12(6):413, 2003.
- [85] LEE, KAM-WA D., PHILIP K. CHAN und XIAN SHE FENG: *A Computational Study into Thermally Induced Phase Separation in Polymer Solutions under a Temperature Gradient*. Macromol. Theory and Simulations, 11(9):996, 2002.

- 
- [86] LIFSHITZ, I. M. und V. V. SLYOZOV: *The Kinetics of Precipitation From Supersaturated Solid Solutions*. J. Phys. and Chem. of Solids, 19(1):35, April 1961.
- [87] LIPSON, J. E.G.: *A Born-Green-Yvon integral equation treatment of incompressible lattice mixtures*. J. Chem. Phys, 96(2):1418, 1992.
- [88] LIPSON, J. E.G. und S.S. ANDREWS: *A Born-Green-Yvon integral equation treatment of compressible fluid*. J. Chem. Phys, 96(2):1426, 1992.
- [89] LIPSON, J.E.G.: *Polymer Blends and Polymer-Solutions- A Born-Green-Yvon Integral-Equation Treatment*. Macromol., 24(6):1334, 1991.
- [90] LIPSON, J.E.G. und S.S. ANDREWS: *A Born-Green-Yvon Integral-Equation Treatment of a Compressible Fluid*. J. of Chem. Phys., 96(2):1426, 1992.
- [91] LIPSON, J.E.G. und P.K. BRAZHNİK: *A Born-Green-Yvon Integral-Equation Treatment of Compressible Lattice Mixtures*. J. of Chem. Phys., 98(10):8178, 1993.
- [92] LOPPINET, B., E. SOMMA, N. VAINOS und G. FYTAS: *Reversible Holographic Grating Formation in Polymer Solutions*. J. the American Chem. Soc., 127(27):9678–9679, 2005.
- [93] LOSERT, W., O. N. MESQUITA, J. M. A. FIGUEIREDO und H. Z. CUMMINS: *Direct Measurement of Dendritic Array Stability*. Phys. Rev. Lett., 81(2):409–412, Jul 1998.
- [94] LUDWIG, C.: *Diffusion zwischen ungleich erwärten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen*. Sitzungsber. Kaiser. Akad. Wiss. (Math.-naturw. Kl.), 1856. 20:539.
- [95] LUETTNER-STRAHMANN, J.: *in Thermal Nonequilibrium Phenomena in Fluid Mixtures*. Springer, Heidelberg, 2002.
- [96] LUETTNER-STRAHMANN, J., J.A. SCHOENHARD und J. E.G. LIPSON: *A Born-Green-Yvon integral equation treatment of compressible fluid*. Macromol., 31:9231, 1998.
- [97] LUETTNER-STRAHMANN, J. und J. V. SENGERS: *The transport properties of fluid mixtures near the vapor-liquid critical line*. J. Chem. Phys., 104(8):3026, 1996.

- 
- [98] LYON, L. A., J. D. DEBORD, S. B. DEBORD, C. D. JONES, J. G. McGRATH und M. J. SERPE: *Microgel Colloidal Crystals*. J. Phys. Chem. B, 108:19099, 2004.
- [99] MACHNER, K.: *Über die Anwendung der flüssigen Thermodiffusion zur Trennung von organischen Schwefelverbindungen*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 163(1):49–50, 1958.
- [100] MARK, J. E.: *Physical Properties of Polymers Handbook*. American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996.
- [101] MARUO, S., O. NAKAMURA und S. KAWATA: *Three-Dimensional Microfabrication with Two-Photon-Absorbed Photopolymerization*. Opt. Lett., 22(2):132–134, 1997.
- [102] M. DE und P. K. MONDAL: *Phase contrast imagery of circular phase objects in partially coherent light*. Optica Acta, 17(6):397, 1970.
- [103] MEIER, G., G. FYTAS, G. MEIER und S. KUMAR: *Strong isotopic labeling effects on the pressure dependent thermodynamics of polydimethylsiloxane/polyethylmethylosiloxane blends*. J. Chem. Phys., 116(3):1185, 2002.
- [104] MEIER, G., B. MOMPER und E. W. FISCHER: *Critical behavior in a binary polymer blend as studied by static and dynamic light scattering*. J. Chem. Phys., 97(8):5884, 1992.
- [105] MEIER, G., J. G. FYTAS, B. MOMPER und G. FLEISCHER: *Interdiffusion in a Homogeneous Polymer Blend Far above Its Glass Transition Temperature*. Macromol., 26:5310, 1993.
- [106] MEIER, G., D. VLASSOPOULOS und G. FYTAS: *Phase Separation and Glass transition intervention in a polymer blend*. Europhysics Lett., 30(6):325, 1995.
- [107] MEREDITH, J. CARSON, A. KARIM und E. J. AMIS: *High-Throughput Measurement of Polymer Blend Phase Behavior*. Macromol., 33:5760, 2000.
- [108] MOMPER, B.: *Untersuchung der Interdiffusion und des Kritischen Verhaltens von Polymermischungen mit Hilfe der Lichtstreuung*. Doktorarbeit, Universität Mainz, 1989.
- [109] MOMPER, B., G. MEIER und E. W. FISCHER: *Composition and molecular weight dependence of the interdiffusion coefficient and critical behavior in a binary polymer blend as measured by quasi-elastic light scattering*. J. of Non-Crystalline Solids, 131-133:624, 1991.

- [110] MUMBY, S. J. und P. SHER: *Determination of  $\chi$  from Liquid-Liquid Phase Data and the Computation of Phase Diagrams for Quasi-Binary Polymer Solutions and Blends*. Macromol., 27:689, 1994.
- [111] NAMBU, T., Y. YAMAUCHI, T. KUSHIRO und S. SAKURAI: *Micro-Convection, Dissipative Structure and Pattern Formation in Polymer Blend Solutions under Temperature Gradients*. Faraday Discussions, 128:285–298, 2005.
- [112] NESSE, W. D.: *Introduction to optical Mineralogy*. New York, 2 Auflage, 1991.
- [113] OKINAKA, J. und Q. TRAN-CONG: *Directional Phase Separation of a Binary Polymer Mixture Driven by a Temperature Gradient*. Physica D, 84(1-2):23–30, 1995.
- [114] PIAZZA, R., S. IACOPINI und B. TRIULZIA: *Thermophoresis as a Probe of Particle-Solvent Interactions: The Case of Protein Solutions*. Phys. Chem. Chem. Phys., 6(7):1616, 2004.
- [115] PLATTEN, J. K. und G. CHAVEPEYER: *Phase separation under a temperature gradient*. Physica A, 213(1-2):110, 1995.
- [116] PLATTEN, JK, MM BOU-ALI, P. COSTESÈQUE, JF DUTRIEUX, W. KÖHLER, C. LEPPLA, S. WIEGAND und G. WITTKO: *Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficients of three binary organic liquid mixtures*. Philosophical Magazine, 83(17):1965–1971, 2003.
- [117] PLATTEN, J.K., M.M. BOU-ALI und J.F. DUTRIEUX: *Enhanced Molecular Separation in Inclined Thermogravitational Columns*. J. of Phys. Chem. B, 107(42):11763, 2003.
- [118] POHL, D.W.: *First stage of spinodal decomposition observed by forced rayleigh scattering*. Phys. Lett. A, 77(1):53, 1980.
- [119] POTSDAM, GEOFORSCHUNGSZENTRUM: *Zweijahresbericht*. 2002/03.
- [120] QIAN, C., S. J. MUMBY und B.E. EICHINGER: *Phase Diagrams of Binary Polymer Solutions and Blends*. Macromol., 24:1655, 1991.
- [121] RAUCH, J. und W. KÖHLER: *Diffusion and Thermal Diffusion of Semi-dilute to Concentrated Solutions of Polystyrene in Toluene in the Vicinity of the Glass Transition*. Phys. Rev. Lett., 88(18):185901, Apr 2002.

- [122] RAUCH, J. und W. KÖHLER: *Collective and Thermal Diffusion in Dilute, Semidilute, and Concentrated Solutions of Polystyrene in Toluene*. J. Chem. Phys., 119:11977–11988, 2003.
- [123] REN, H., Y.H. FAN und S.T. WU: *Tunable Fresnel lens Using Nanoscale Polymer-Dispersed Liquid Crystals*. Appl. Phys. Lett., 83(8):1515–1517, 2003.
- [124] RULLMANN, M. und I. ALIG: *Scaling Behavior of Nonisothermal Phase Separation*. J. Chem. Phys., 120:7801–7810, 2004.
- [125] RUSCONI, R., L. ISA und R. PIAZZA: *Thermal-lensing measurement of partial thermophoresis in aqueous dispersions*. J. Opt. Soc. Am. B, 21(3):605, 2004.
- [126] SAGUI, C. und M. GRANT: *Theory of nucleation and growth during phase separation*. Phys. Rev. E, 59(4):4175–4187, Apr 1999.
- [127] SAKURAI, S., C. FURUKAWA, A. OKUTSU, A. MIYOSHI und S. NOMURA: *Control of Mesh Pattern of Surface Corrugation via Rate of Solvent Evaporation in Solution Casting of Polymer Film in the Presence of Convection*. Polymer, 43:3359–3364, 2002.
- [128] SAKURAI, S., Y. C. WANG, T. KUSHIRO, T. NAMBU und S. NOMURA: *Convective Oscillation in Binary and Ternary Polymer Solutions with the Soret Effect*. Chem. Phys. Lett., 348:242–248, 2001.
- [129] SARIBAN, A. und K. BINDER: *Critical properties of the Flory-Huggins lattice model of polymer mixtures*. J. Chem. Phys., 86(10):5859, 1987.
- [130] SATO, H., N. KUWAHARA und K. KUBOTA: *Critical behavior of a polymer blend*. Phys. Rev. E, 53(4):3854, 1996.
- [131] SATO, T. und C.C. HAN: *Dynamics of concentration fluctuation in a polymer blend on both sides of the phase boundary*. J. Chem. Phys., 88(3):2057, 1988.
- [132] SIGEL, R., G. FYTAS, N. VAINOS, S. PISPAS und N. HADJICHRISTIDIS: *Pattern Formation in Homogeneous Polymer Solutions Induced by a Continuous-Wave Visible Laser*. Science, 297:67–69, 2002.
- [133] SIGGIA, E. D.: *Late Stages of Spinodal Decomposition in Binary Mixtures*. Phys. Rev. A, 20(2):595–605, Aug 1979.
- [134] SORET, C. *Arch. Geneve*, 1879. 3:48.

- 
- [135] STROBL, G.: *The Physics of Polymers*. Springer, Heidelberg, 2nd Auflage, 1997.
- [136] TAMBASCO, M., J. E.G. LIPSON und J. S. HIGGINS: *Blend miscibility and the Flory-Huggins interaction parameter: A critical examination*. Macromol., 39(14):4860, 2006.
- [137] TAMBASCO, M. und J.E.G. LIPSON: *Analyzing and Predicting Polymer Fluid and Blend Properties Using Minimal Pure Component*. Macromol., 38:2990, 2005.
- [138] TAMBASCO, M., J.E.G LIPSON und J.S. HIGGINS: *New routes to the characterization and prediction of polymer blend properties*. Macromol., 24:9219, 2004.
- [139] TANAKA, H. und T. SIGEHUZI: *Periodic Spinodal Decomposition in a Binary Polymeric Fluid Mixture*. Phys. Rev. Lett., 75(5):874–877, Jul 1995.
- [140] TEUKOLSKY, S. A., W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY: *NUMERICAL RECIPES IN FORTRAN 77: THE ART OF SCIENTIFIC COMPUTING*, Band 1, Kapitel FFT in Two or More Dimensions, Seite 515ff. Cambridge University Press. Programs Copyright, 1986-92.
- [141] THEOBALD, W. und G. MEIER: *Static and Dynamic Critical-Behavior of a Binary Polymer Blend in the Strong Fluctuation Limit - A Light-Scattering Study*. Phys. Rev. E, 51(6):5776, 1995.
- [142] TOKUYAMA, M. und Y. ENOMOTO: *Dynamics of Crossover Phenomenon in Phase-Separating Systems*. Phys. Rev. Lett., 69(2):312, 1994.
- [143] VOIT, A.: *Untersuchung von Transportprozessen in binären Flüssigkeiten mit Hilfe thermischer Linsen*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, April 2003.
- [144] VOIT, A., A. KREKHOV, W. ENGE, L. KRAMER und W. KÖHLER: *Thermal Patterning of a Critical Polymer Blend*. Phys. Rev. Lett., 94(214501), 2005.
- [145] VOIT, A., A. KREKHOV und W. KÖHLER: *Quenching a UCST Polymer Blend into Phase Separation by Local Heating*. Macromol., 40(1):9, 2007.
- [146] VOIT, A., A. KREKHOV und W. KÖHLER: *Laser-Induced Structures in a Polymer Blend in the Vicinity of the Phase Boundary*. Phys. Rev. E, 76:011808, 2007.



- 
- [147] WANG, J.-S. und K. BINDER: *Wetting transitions in polymer blends: A Monte Carlo lattice simulation*. J. Chem. Phys., 12(8537):8537, 1991.
- [148] WILSON, K.G.: *Renormalization-Group and Critical Phenomena*. Reviews of Modern Physics, 55(3):583, 1983.
- [149] WILTZIUS, P., F. S. BATES und W. R. HEFFNER: *Spinodal decomposition in isotopic polymer mixtures*. Phys. Rev. Lett., 60:1538, 1988.
- [150] WILTZIUS, P. und A. CUMMING: *Domain growth and wetting in polymer mixtures*. Phys. Rev. Lett., 66(23):3000, 1991.
- [151] WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique*. Phil. Mag., 83(17-18):1973–1987, 2003.
- [152] WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Universal Isotope Effect in Thermal Diffusion of Mixtures Containing Cyclohexane and Cyclohexane-d(12)*. J. Chem. Phys., 123, 2005.
- [153] WITTKO, G. und W. KÖHLER: *Influence of Isotopic Substitution on the Diffusion and Thermal Diffusion Coefficient of Binary Liquids*. Eur. Phys. J. E, 21(4), 2006. Online first.
- [154] ZARATE, J. M. O. DE, R. P. CORDON und J. V. SENGERS: *Finite-Size Effects on Fluctuations in a Fluid out of Thermal Equilibrium*. Physica A, 291:113–130, 2001.



## 12 Danksagung

Diese Arbeit wurde erst durch Prof. Werner Köhler möglich gemacht. Er hatte immer für Diskussionen Zeit und trug durch seinen Führungsstil und seine unzähligen Ideen zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit bei. Danke.

Nach vielen Jahren, die ich auf Schule und Universität verbracht habe, möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meine Eltern haben mich die ganze Zeit voll unterstützt. Danke.

Für Ihre Unterstützung in den letzten Jahren und Ihrer Hilfe bei der englischen Zusammenfassung bedanke ich mich bei Emily Hill.

Selbstverständlich hätte ohne die Arbeitsgruppe die Arbeit sicherlich keinen Spaß gemacht. Dank geht an:

Wolfgang Enge, der mich in die Thematik der Polymermischungen eingearbeitet hat und mich vor den Untiefen gewarnt hat.

Robert Kellner, Philipp Schleiffer, Dominik Stadlmaier, Steffen Hartmann, Börn Meier und Florian Schwaiger die meine dummen Sprüche erleiden mussten und für eine gute Arbeitsatmosphäre gesorgt haben.

Marianne Hartung, die mir bei Problemen mit der Theorie immer geduldig weitergeholfen hat und gleichzeitig mit mir die Höhen und Tiefen einer Promotion bei EPIV durchlitten hat.

Gehard Wittko, der immer Zeit hatte wenn es Probleme zu diskutieren gab und auch einer Runde Golf nie abgeneigt war.

Einige Ergebnisse dieser Arbeit sind erst durch die Simulationen von Alexei Krekhov interpretierbar geworden. Ich bedanke mich bei ihm für die gute Zusammenarbeit der letzten Jahre.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die Verbesserungsvorschläge bedanke ich mich bei Dominik, Gerhard und Marianne.

Neben unserer Arbeitsgruppe möchte ich mich auch bei den Werkstätten und dem gesamten Lehrstuhl bedanken. Die Unterstützung war immer hervorragend. Ein großer Dank geht auch an Silke Oellerich, Richard Hildner, Markus Bauer, Lothar Kador und Michael Häckel, dass ich immer Teile für meinen Setup ausleihen durfte, Software zur Verfügung gestellt bekommen habe und ich euch ansonsten mit Fragen zur Optik nerven durfte. Natürlich will ich mich auch bei allen nicht namentlich genannten aus den Arbeitsgruppen von Herrn Haarer, Lothar und Jürgen für die gesellige und schöne Zeit in der Kaffecke und EPIV im Allgemeinen bedanken.